

ADRIANO WILLIAN DA SILVA

**Fenômenos de Transporte, Propagação de  
Ondas Sonoras e Espalhamento da Luz  
em Sistemas Gasosos Binários Densos  
Reativos e Colisões Reativas Inelásticas  
em Sistemas Gasosos Binários Rarefeitos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador:  
Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

**CURITIBA  
2008**

# Resumo

Este trabalho tem como finalidade apresentar um estudo sobre o efeito que as reações químicas provocam nos fenômenos de transporte relativos à transferência de massa, de momento linear e de energia em gases densos.

Além disso, é realizada uma análise das perturbações provocadas pelas reações químicas no coeficiente de atenuação e na velocidade de fase de propagação das ondas sonoras, assim como as modificações que tais eventos provocam na largura das linhas de Brillouin-Rayleigh para o espalhamento da luz em sistemas binários densos.

Para realizar estas análises as reações químicas foram consideradas como sendo processos rápidos, isto é, processos cuja frequência das interações que resultam em reações químicas é da mesma ordem de grandeza que a frequência das interações elásticas entre os constituintes do sistema.

Dessa forma, as misturas binárias analisadas se encontram na última etapa das reações, ou seja, muito próximas ao estado de equilíbrio químico. A partir da segunda aproximação da função de distribuição foi possível determinar a influência das reações sobre os coeficientes de transporte da mistura, em específico, a viscosidade, a taxa de reação, a condutividade térmica e a difusão.

Os resultados encontrados neste trabalho demonstram que a influência das reações químicas sobre os coeficientes de transporte é maior na região de baixa energia de ativação e quando o gás torna-se mais denso.

# Abstract

The aim of this work is to present an analysis on the effect that the chemical reactions cause in the transport coefficients such as mass, linear momentum and energy in dense binary gaseous system.

Besides it is shown how chemical reactions have influence on the phase speed and on the attenuation coefficient of sound waves, their influences on the width of the Rayleigh and Brillouin lines for the light scattering problem in dense binary gaseous systems.

In order to carry out this analysis the chemical reactions were considered as being fast process, i. e., a process whose frequency of the interactions that result in reactions is of the same order of the elastic interactions between the constituents of the system.

Thereby, the binary mixtures in the last stage of the reactions are analysed, meaning that the system is very close to the state of chemical equilibrium. Starting from the second approximation to the distribution it was possible to determine the influence of the chemical reactions on the transport coefficients of the mixture, in specific, the viscosities, the reaction rate, the thermal conductivity and the diffusion.

The results found in this work demonstrate that the influence of the chemical reactions on the transport coefficients is bigger in the region of low activation energy and when the gas becomes denser.

# Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus, pessoa presente nos momentos mais difíceis e angustiantes dessa caminhada.

Ao professor Gilberto Medeiros Kremer, pela paciência, orientação e oportunidade que me concedeu de fazer parte do Grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística da UFPR.

À professora Dra. Giselle Munhoz Alves pelos conselhos e apoio ao longo desses seis anos em que estive na Pós-Graduação. Sempre incentivadora e dedicada, foi uma fonte de estímulo constante.

Ao professor Dr. Wilson Marques Junior pela colaboração na execução deste trabalho, principalmente, no estudo da propagação de ondas sonoras e espalhamento da luz.

Aos professores da Pós-Graduação em Física da UFPR e aos colegas, em especial à Camila Tonezer, Ezequiel Burkarter, Jane Rosa, Jiusando Khün e Cesar Manchein.

Aos colegas de trabalho do Colégio Estadual Moradas Monteiro Lobato e do Colégio Bastos Maia, em especial à Priscila, Clarice, Zildinha, Angela, Maristela, Márcia, Dilza e Dinah.

Ao amigo Emanuel dos Santos Junior, pelo companheirismo, apoio e amizade.

À amiga Denize Kalempa, pelas palavras constantes de incentivo e pelos gestos sinceros de amizade nestes dez anos de convivência.

Aos meus familiares, em especial a minha vó, Enaura Benedita dos Santos, uma mulher de caráter inquestionável, sempre voltada ao bem-estar dos filhos e netos e ao meu vô, Sebastião Eduardo da Silva.

À minha mãe, Lenira Maria da Silva e à minha tia, Irene Santos da Silva, que sempre me estimularam a continuar avante, encorajando-me nos momentos mais complicados dessa jornada.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
1.1	Histórico . . . . .	11
1.2	Objetivos . . . . .	13
1.3	Organização da Tese . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Fundamentos Gerais da Teoria Cinética dos Processos Reativos</b>	<b>16</b>
2.1	Afinidade Química . . . . .	16
2.2	Equilíbrio Químico . . . . .	18
2.3	Taxas de Reação e Energia de Ativação . . . . .	19
2.4	Leis de Conservação . . . . .	20
2.5	Seção de Choque . . . . .	23
2.6	Reversibilidade Microscópica . . . . .	25
2.7	Equação de Boltzmann . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Equação de Enskog para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas</b>	<b>27</b>
3.1	Equação de Enskog para um Gás Moderadamente Denso . . . . .	27
3.2	Função de Distribuição Radial, Teoria Padrão e Teoria Revisada de Enskog . . . . .	30
3.3	Equação de Transporte . . . . .	32
3.4	Equações de Balanço . . . . .	34
3.5	Equações Constitutivas para a Solução de Ordem zero da Função de Distribuição . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Método de Chapman-Enskog para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas</b>	<b>41</b>
4.1	Processos Rápidos . . . . .	41
4.2	A Solução de Primeira Ordem . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Coefficientes de Transporte para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas</b>	<b>50</b>
5.1	A Lei da Taxa de Reação . . . . .	50
5.2	Tensor Pressão . . . . .	51
5.3	Viscosidade Cisalhante . . . . .	53

5.4	Viscosidade Volumétrica . . . . .	53
5.5	Viscosidade Química . . . . .	54
5.6	Coeficiente de Difusão e Razão de Termo-difusão . . . . .	54
5.7	Fluxo de Calor e Condutividade Térmica . . . . .	55
5.8	Relações de Reciprocidade de Onsager . . . . .	57
5.9	Resultados e Análises . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Propagação de Ondas Sonoras e Espalhamento da Luz para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas</b>	<b>67</b>
6.1	Equações de Balanço Linearizadas . . . . .	67
6.2	Propagação do Som . . . . .	69
6.3	Espalhamento da Luz . . . . .	70
6.4	Resultados e Análises . . . . .	71
6.4.1	Velocidade de Fase e Coeficiente de Atenuação . . . . .	71
6.4.2	Espectro de Espalhamento da Luz . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Colisões Reativas Inelásticas em Sistemas Gasosos Binários Rarefeitos</b>	<b>75</b>
7.1	Princípio da Reversibilidade Microscópica . . . . .	75
7.2	Equação de Boltzmann . . . . .	76
7.3	Equação de Transporte e Equações de Balanço . . . . .	77
7.4	Função de Distribuição . . . . .	78
7.5	Taxa de Reação . . . . .	81
7.6	Produção da Densidade de Energia . . . . .	81
7.7	Resultados e Análises . . . . .	82
<b>8</b>	<b>Conclusão: Misturas Binárias Densas Reativas</b>	<b>90</b>
<b>9</b>	<b>Conclusão: Colisões Inelásticas em Misturas Binárias Rarefeitas</b>	<b>92</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>94</b>
	<b>Apêndice B</b>	<b>96</b>
	<b>Apêndice C</b>	<b>99</b>
	<b>Apêndice D</b>	<b>101</b>
	<b>Apêndice E</b>	<b>104</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>109</b>

# Lista de Figuras

2.1	Colisão entre duas moléculas de um gás com: (esquerda) velocidades pré-colisionais $\mathbf{c}_A$ e $\mathbf{c}_{A_1}$ ; (direita) velocidades pré-colisionais $\mathbf{c}_B$ e $\mathbf{c}_{B_1}$ .	22
2.2	Diagrama de energia para a reação: (esquerda) direta $A + B \rightarrow C + D$ ; (direita) reversa $C + D \rightarrow A + B$ .	24
3.1	Colisão entre duas moléculas de um gás moderadamente denso com velocidades $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c}_1$ .	28
3.2	Dinâmica da Colisão Binária.	29
5.1	Diagrama de $\kappa_{ch}^*$ , a contribuição da afinidade química para o coeficiente adimensional da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ .	59
5.2	Diagrama de $\kappa_{bk}^*$ , a contribuição do traço do gradiente de velocidade para o coeficiente adimensional da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ .	60
5.3	Diagrama de $\eta_{sh}^*$ , o coeficiente adimensional de viscosidade cisalhante, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ .	61
5.4	Diagrama de $\eta_{bk}^*$ , o coeficiente adimensional de viscosidade volumétrica, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ .	62
5.5	Diagrama de $\eta_{ch}^*$ , o coeficiente adimensional de viscosidade química, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ .	63
5.6	Diagrama de $D_{AB}^*$ , o coeficiente adimensional de difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ .	63

5.7	Diagrama de $\lambda^*$ , o coeficiente adimensional de condutividade térmica, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ . . . . .	64
5.8	Diagrama de $k_T$ , o coeficiente de razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ . . . . .	65
5.9	Diferença $\Delta$ como função da energia de ativação $\varepsilon^*$ e do fator de adensamento da mistura gasosa, quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ . . . . .	66
6.1	Diagrama da velocidade de fase reduzida $v_0/v$ e do coeficiente de atenuação reduzido $\alpha v_0/\omega$ como uma função da frequência reduzida $\omega t$ para $\varepsilon^* = 4$ e quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ . . . . .	72
6.2	Diagrama dos desvios relativos: (esquerda) da velocidade de fase reduzida $v_0/v$ ; (direita) do coeficiente de atenuação reduzido $\alpha v_0/\omega$ , como uma função da frequência reduzida $\omega t$ para $\varepsilon^* = 4$ . . . . .	73
6.3	Diagrama do espectro de espalhamento da luz como função da frequência reduzida $\omega/cq$ para $\varepsilon^* = 4$ e $y = 7$ , quando: (esquerda) $Q_R^* = 0,811$ ; (direita) $Q_R^* = -0,811$ . . . . .	74
6.4	Diagrama do desvio relativo $\Delta S/S$ como função da frequência reduzida $\omega/cq$ para $\varepsilon^* = 4$ e $y = 7$ . . . . .	74
7.1	Diagrama de $\Delta f_A^*$ , o desvio da função de distribuição das partículas $A$ , em função do parâmetro adimensional $\sqrt{\beta\xi_\alpha^2}$ e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . . . .	83
7.2	Diagrama de $\tau_A^*$ , o coeficiente adimensional da taxa de reação das partículas $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . . . .	84
7.3	Diagrama de $\zeta_A^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . . . .	85
7.4	Diagrama de $\zeta_B^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas $B$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . . . .	85
7.5	Diagrama de $\Delta f_A^*$ , o desvio da função de distribuição das partículas $A$ , em função do parâmetro adimensional $\sqrt{\beta\xi_\alpha^2}$ e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow 0$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centro. . . . .	86



7.6	Diagrama de $\tau_A^*$ , o coeficiente adimensional da taxa de reação das partículas $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow 0$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . . . .	87
7.7	Diagrama de $\zeta_A^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow 0$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . .	88
7.8	Diagrama de $\zeta_B^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas $B$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando $\mathcal{A} \rightarrow 0$ e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros. . .	89

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo de sistemas gasosos rarefeitos é realizado através da equação de Boltzmann. No equilíbrio termodinâmico, a função de distribuição das velocidades de Maxwell satisfaz a equação de Boltzmann. Se o gás afasta-se do equilíbrio, o sistema tende após certo tempo encaminhar-se para um novo estado de equilíbrio. Essa tendência à uniformidade deve-se aos movimentos moleculares e às colisões entre as moléculas, que caracterizam os fenômenos de transporte do sistema.

Para o caso dos gases densos constituídos de partículas esféricas e rígidas, Enskog [1] propôs um modelo que introduz duas modificações na equação de Boltzmann, uma relacionada à distância que separa o centro de duas partículas durante uma colisão e outra que considera um aumento na probabilidade de ocorrência de uma colisão binária para um gás denso. A equação de Enskog pode ser considerada a equação fundamental nos processos que envolvem a cinética dos gases moderadamente densos.

De acordo com essa equação, há um mecanismo adicional para a transferência de momento e energia que é desprezado para um gás rarefeito. Além dos fluxos cinéticos-moleculares, há também uma transferência de momento e energia devido às colisões entre as moléculas e esse mecanismo dá origem aos chamados fluxos potenciais. O equilíbrio termodinâmico é caracterizado pela função de distribuição das velocidades de Maxwell. Na ausência do equilíbrio termodinâmico, os movimentos moleculares e as colisões entre as moléculas tendem a levar o sistema ao equilíbrio, caracterizando os fenômenos de transporte. Os fenômenos de transporte comuns aos sistemas gasosos fora do equilíbrio são: difusão, resultante do transporte de massa de uma região à outra; viscosidade, resultante do transporte de momento linear e condutividade térmica, resultante do transporte de energia.

O método de Chapman-Enskog [2–4], em geral, é utilizado para determinar os coeficientes de transporte de um sistema. Por meio deste método, a solução da equação de Enskog é obtida através de uma expansão da função de distribuição em termos de um parâmetro de perturbação  $\theta$ , tal que o inverso de  $\theta$  fornece a frequência de colisões. Se  $\theta$  é muito pequeno, o sistema se comporta como um contínuo atingindo rapidamente o estado de equilíbrio. Este parâmetro de expansão está relacionado a  $Kn$ , número de Knudsen [5], definido como a razão adimensional

entre o livre caminho médio e um comprimento característico para a variação das grandezas macroscópicas. O método de Chapman-Enskog é utilizado em situações onde  $Kn$  é menor que um e o desvio da função de distribuição de velocidades em relação à função de Maxwell é relativamente pequeno.

Através do método de Chapman-Enskog pode-se resolver a equação de Enskog dividindo-a em dois grupos: o primeiro grupo relaciona-se aos fenômenos rápidos - do qual fazem parte os processos colisionais; o outro grupo, relaciona-se aos processos lentos - do qual fazem parte as derivadas das variáveis de estado, que são grandezas macroscópicas e que podem ser expressas em termos de fluxos hidrodinâmicos por meio das equações de balanço.

Os resultados obtidos através do método de Chapman-Enskog têm uma concordância muito boa com a termodinâmica linear dos processos irreversíveis.

## 1.1 Histórico

A análise das reações químicas em sistemas gasosos por meio da teoria estatística do não-equilíbrio e da teoria cinética começou em meados do século XX, com o estudo de sistemas gasosos rarefeitos. Os primeiros trabalhos foram de Kramers [6], Prigogine e Xhrouet [7], Prigogine e Mahieu [8]. Nos dois últimos trabalhos, os autores concluíram que as reações químicas perturbavam a função de distribuição de velocidades do gás, o que até então não era admitido. Para isso, determinaram a taxa de reação química fora do equilíbrio para duas seções de choque: uma função do tipo degrau e outra que levava em conta a energia de ativação.

Em 1955, Present [9] propôs uma seção de choque reativa que fornecia resultados mais compatíveis com a realidade. O modelo de seção de choque de Present, denominado de “linha-de-centro”, conduz exatamente ao resultado obtido por Arrhenius para a taxa da reação em equilíbrio.

Nos últimos 50 anos, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos procurando abordar os efeitos que as reações químicas provocam em sistemas gasosos [10]- [21], através da teoria cinética.

Em 2002, Alves e Kremer [10] realizaram um estudo completo sobre os coeficientes de transporte para sistemas gasosos reativos binários próximos ao estado de equilíbrio químico. Fazendo uso do método de Chapman-Enskog e expandindo as funções distribuição de velocidade em termos dos polinômios de Sonine [2], Alves e Kremer obtiveram concordância, para altas energias de ativação, dos coeficientes de transporte para misturas reativas com aqueles encontrados através do método de Chapman-Enskog para misturas inertes.

Em 2007, Silva, Kremer e Alves [11] fizeram um estudo dos efeitos causados pelas reações químicas nos coeficientes de transporte de dois sistemas gasosos reativos quaternários próximos ao estado de equilíbrio químico:  $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$  e  $H + D_2 \rightleftharpoons HD + D$ . Neste trabalho verificou-se, através do Método de Chapman-Enskog, que na região de altas temperaturas os efeitos da reação sobre os coeficientes de transporte dos sistemas são mais acentuados.

Enskog [1] foi o primeiro cientista a estudar a transferência de momento e energia devido as colisões nos gases densos. O modelo de Enskog, formulado em 1920, despreza a probabilidade de colisões múltiplas entre as partículas e as correções introduzidas na equação de Boltzmann consideram que o diâmetro das partículas não é desprezível em relação ao livre caminho médio. Como consequência dessas hipóteses, durante a colisão, o momento linear e a energia são transferidos de uma distância igual à que separa o centro das duas partículas colidentes.

Quanto ao estudo dos fenômenos de transporte em sistemas gasosos reativos densos, dentre inúmeros trabalhos, destacam-se os de Xystris e Dahler [22, 23] e Cukrowski e Popielawski [24, 25].

Xystris e Dahler [23], em 1978, utilizando o método dos momentos, analisaram o comportamento dos coeficientes da taxa de reação direta, difusão e viscosidade cisalhante de misturas binárias do tipo  $A + B \rightleftharpoons C + D$  (as massas dos constituintes  $A$  e  $C$  eram idênticas, da mesma forma que as massas dos constituintes  $B$  e  $D$ ), em função da afinidade química, do fator estérico das reações (razão entre o diâmetro da colisão reativa e o diâmetro da colisão elástica) e do adensamento do gás. O modelo proposto por eles denominado de MIRS-Múltiplas Interações das Esferas Rígidas, conduziu as seguintes conclusões: quando a energia de ativação da reação aumenta, a viscosidade e a difusão tendem ao valor obtido para um gás denso inerte; se o adensamento do gás e o calor de reação aumentam, a viscosidade também aumenta; quando o fator estérico da reação diminui e a energia de ativação da reação aumenta, a taxa de reação tende a zero. Tais resultados foram obtidos para um gás denso em que o fator de adensamento variava entre zero (gás rarefeito) e dois (gás denso), sendo que nas altas densidades os coeficientes de viscosidade e difusão dependiam linearmente do calor de reação.

Cukrowski e Popielawski [24], em 1983, realizaram uma análise da taxa de reação para um sistema  $A + A \rightleftharpoons B + C$  longe do equilíbrio químico e verificaram que a taxa de reação aumenta quando a concentração dos reagentes também aumenta, resultados que tiveram boa concordância com os dados experimentais encontrados para o sistema  $HI + HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ . Eles mostraram que a razão entre a constante da taxa de reação para um gás denso e para um gás rarefeito é igual a função de distribuição radial utilizada no ponto de contato das partículas reagentes.

Em 1985, Cukrowski e Popielawski [25] fizeram a análise da viscosidade para um sistema  $A + A \rightleftharpoons B + C$  no estágio inicial da reação, onde as concentrações dos produtos podem ser desprezadas e utilizando a aproximação de Burnett concluíram que o decréscimo da energia de ativação da reação e o acréscimo da densidade do gás são fatores que aumentam os efeitos da reação sobre esse coeficiente de transporte.

Quanto a propagação de ondas harmônicas planas em sistemas reativos, destacam-se os trabalhos desenvolvidos por Garcia-Colin e la Selva [26], Barton [27], Marques, Alves e Kremer [28], Qin e Dahler [29]. Marques, Alves e Kremer realizaram a análise da perturbação decorrente das reações químicas no coeficiente de atenuação e na velocidade de fase da propagação do som, bem como nas linhas de Brillouin e Rayleigh para o espalhamento da luz em sistemas gasosos binários ideais reativos. Os resultados obtidos por eles no caso da propagação do som, demonstram que a

interferência dos processos reativos nesses coeficientes é mais evidente na região de alta frequência,  $\omega t \approx 1$ , e em processos reativos exotérmicos, enquanto que para o espalhamento da luz, o efeito das reações químicas é maior no caso endotérmico. Qin e Dalher mostraram, utilizando o modelo simplificado das esferas reativas, o qual considera a reversibilidade da reação química, que para um sistema gasoso reativo levemente denso, os picos de Brillouin e Rayleigh diminuem devido a ocorrência de eventos reativos.

Em 2002, Dobrowkowski [30] propôs um modelo cinético para gases moderadamente densos baseado na equação de Enskog. Através da comparação deste modelo com resultados experimentais, demonstrou que a teoria proposta poderia ser utilizada nos regimes cinético e hidrodinâmico para o espalhamento da luz.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos que as reações químicas provocam em sistemas gasosos binários densos próximos ao estado de equilíbrio químico e que estejam isolados. Um sistema gasoso reativo próximo ao estado de equilíbrio caracteriza-se pelo fato dos eventos reativos possuírem um número de Knudsen da mesma ordem de grandeza que os eventos elásticos, aqueles que não provocam alteração na natureza da matéria.

Neste estudo, será utilizada a teoria cinética dos gases densos, que tem como ponto de partida o modelo de Enskog para a equação de Boltzmann. A solução dessa equação será obtida por meio do método de Chapman-Enskog e através dela serão encontrados os seguintes coeficientes de transporte do sistema gasoso reativo: viscosidade de cisalhamento, viscosidade química, viscosidade volumétrica, condutividade térmica, razão de termo-difusão, difusão e taxa de reação. Tais coeficientes serão obtidos, também, quando os sistemas gasosos são considerados inertes, tornando possível uma comparação entre os coeficientes de transporte das misturas inertes e reativas. Além disso, serão mostradas e analisadas as perturbações que as reações químicas provocam no coeficiente de atenuação e na velocidade de fase de ondas sonoras que se propagam no sistema gasoso binário denso e as modificações nos picos de Brillouin e Rayleigh do espectro luminoso devido as transformações químicas que ocorrem na mistura gasosa.

Outrossim, neste trabalho serão analisadas as modificações na equação de Boltzmann, na função de distribuição das partículas e na taxa de reação para um sistema gasoso binário rarefeito, quando se considera que as colisões reativas são inelásticas, utilizando para isso a segunda aproximação para os coeficientes normais de restituição dessas espécies de colisões. Dessa forma, será evidenciada a contribuição direta do calor de reação na função de distribuição e nos coeficientes de transporte da mistura gasosa reativa.

Os sistemas gasosos binários reativos densos que podem ser descritos através da reação:  $A + A \rightleftharpoons B + B$  também conhecidas como reações simétricas, são caracterizados por serem constituídos de partículas esféricas rígidas e que possuem

um determinado volume. É o fato de não serem partículas puntiformes que torna o efeito das reações químicas mais acentuado nestes sistemas do que nos sistemas gasosos rarefeitos.

Um exemplo de reações simétricas são as que envolvem isômeros como, por exemplo, a conversão de butano em isobutano,  $n - C_4H_{10} \rightleftharpoons iso - C_4H_{10}$ . Os isômeros que participam da reação diferem-se apenas pelo fato de terem níveis de energia rotacionais e vibracionais diferentes, uma vez que as massas e os níveis de energia translacional são idênticos. Neste caso, pode ser que as ligações químicas do constituinte  $A$  sejam mais estáveis que as do constituinte  $B$  e conseqüentemente o nível de estado de energia fundamental de  $A$  ser mais baixo que o de  $B$ . São esses tipos de reações que serão estudadas neste trabalho.

Os modelos teóricos empregados para descrever os processos de transporte em misturas de gases reativos são úteis na astrofísica, no estudo do escape de espécies químicas da atmosfera terrestre [31] e na propagação do som e espalhamento da luz em sistemas gasosos reativos. Além de serem utilizados na previsão de diversos parâmetros característicos de escoamentos próximos a aeronaves na reentrada da atmosfera terrestre, de combustão de gases em turbinas e de diversos problemas de aerotermodinâmica e dinâmica de gases fora do equilíbrio.

É importante mencionar que o cálculo das integrais utilizadas neste trabalho foi realizado através do programa computacional maple 9.5, sendo que os resultados obtidos para os coeficientes de transporte, para a propagação de ondas sonoras e espalhamento da luz em sistemas binários densos reativos foram publicados nos artigos [32, 33].

## 1.3 Organização da Tese

A presente tese está organizada em 9 capítulos, incluindo a presente introdução, em que são apresentados um breve histórico do estudo de sistemas gasosos reativos e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 são descritos os fundamentos da teoria cinética dos processos reativos, sendo apresentados os conceitos da afinidade química, energia de ativação, equilíbrio químico e taxa de reação. Além disso, são expostas as leis de conservação e o princípio da reversibilidade microscópica.

No capítulo 3 é mostrada a equação de Enskog, peça fundamental no estudo do problema proposto. É realizada uma análise acerca da Teoria Padrão de Enskog (SET) e da Teoria Revisada de Enskog (RET), sendo justificada a utilização da SET. Neste capítulo também é obtida a equação de transporte e as equações de balanço, úteis para a resolução do problema.

No capítulo 4 é apresentado o método utilizado na resolução do problema, o Método de Chapman-Enskog. Além disso, é mencionado o estágio em que as reações químicas se encontram em relação ao estado de equilíbrio químico.

No capítulo 5 são obtidos os coeficientes de transporte: taxa de reação, viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica, viscosidade química, condutividade

térmica, razão de termo-difusão e difusão. É realizada uma comparação entre os coeficientes de transporte para os casos em que há reação química e para aqueles em que não há. Obtém-se também a relação de reciprocidade de Onsager que relaciona a razão de termo-difusão com a difusão térmica.

No capítulo 6 é descrita a análise da propagação de ondas sonoras e espalhamento da luz para misturas binárias densas reativas. Tal análise é feita em relação ao adensamento do gás e às frequências reduzidas.

No capítulo 7 são mostrados os resultados obtidos para a taxa de reação e à produção de energia de um sistema binário rarefeito em que as colisões reativas têm coeficientes normais de restituição diferentes da unidade. Tais resultados são obtidos para dois estágios distintos da reação química: o início, longe do estado de equilíbrio químico e o final, próximo ao estado de equilíbrio químico.

Nos dois últimos capítulos, 8 e 9, são mencionadas as conclusões acerca da influência que as reações químicas exercem sobre os coeficientes de transporte das misturas binárias densas e sobre a taxa de reação e produção de energia de sistemas binários rarefeitos, respectivamente.

## Capítulo 2

# Fundamentos Gerais da Teoria Cinética dos Processos Reativos

Neste capítulo é mostrada a metodologia utilizada na análise dos efeitos que as reações químicas exercem nos processos de transporte de massa, momento e energia em um sistema gasoso binário denso próximo ao estado de equilíbrio químico. Apresenta-se também alguns conceitos relacionados a termodinâmica dos processos reativos, que são a afinidade química, o equilíbrio químico e a taxa de reação. O estudo dos efeitos que as reações químicas exercem sobre uma mistura gasosa é realizado com base na teoria cinética [2, 3], que leva em consideração as colisões entre as moléculas constituintes do gás.

### 2.1 Afinidade Química

A termodinâmica dos processos irreversíveis relaciona a produção positiva de entropia às forças e fluxos termodinâmicos. Ou seja, da mesma forma que o gradiente de temperatura é a força responsável pelo fluxo de calor, a **afinidade química** [34]

$$\mathcal{A} \equiv - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}, \quad (2.1)$$

é a força responsável pela ocorrência das reações químicas, sendo  $\nu_{\alpha}$ - o coeficiente estequiométrico com  $\nu_B = -\nu_A = 1$  e  $\mu_{\alpha}$ - o potencial químico do constituinte  $\alpha$  para uma reação caracterizada pela equação química  $A + A \rightleftharpoons B + B$ .

O potencial químico [35] fornece informações sobre como varia a energia de Gibbs de um sistema cuja pressão e temperatura são mantidos constantes, quando a quantidade de uma substância varia devido às reações químicas. A equação de Gibbs relaciona a variação da energia total do sistema às variações da entropia total, do número de partículas e do volume.

De acordo com Kondepudi e Prigogine [34], o potencial químico do constituinte  $\alpha$  pode ser escrito como



$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^I + RT \ln \left( \frac{f}{p} \right), \quad (2.2)$$

sendo  $f$  conhecida como função de fugacidade,  $p$  a pressão exercida pelo gás e  $\mu_\alpha^I$  é o potencial químico de um gás ideal, que segundo Fowler e Guggenheim [36] é dado pela expressão matemática

$$\mu_\alpha^I = \epsilon_\alpha - kT \left[ \frac{3}{2} \ln T - \ln(n_\alpha) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m_\alpha k}{h^2} \right) \right]. \quad (2.3)$$

Quando é realizado o limite matemático do segundo termo do lado direito da equação (2.2),  $\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1$ , gás submetido a baixas pressões, a equação (2.3) recai no potencial químico de um gás ideal. As constantes  $m_\alpha$  e  $\epsilon_\alpha$  que aparecem na equação acima são respectivamente a massa e a energia de formação da espécie  $\alpha$ , enquanto  $k$  e  $h$  são as constantes de Boltzmann e de Planck e  $n_\alpha$  e  $T$  são a densidade do número de partículas  $\alpha$  e  $T$  é a temperatura da mistura.

A função de fugacidade que aparece na equação (2.2) pode ser expressa em termos do coeficiente viriais  $B'$  e  $C'$

$$\ln \left( \frac{f}{p} \right) = B'(T)p + \frac{C'(T)p^2}{2} + \dots, \quad (2.4)$$

que por sua vez provém da equação virial de estado,

$$p = nkT \left[ 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \right]. \quad (2.5)$$

Para um gás ideal,  $B'(T) = C'(T) = 0$ .

O desenvolvimento da formulação termodinâmica da variável afinidade química está relacionado ao conceito de potencial químico, de tal forma que em situações nas quais essa variável difere de zero, há uma sucessão de reações até que a soma dos potenciais químicos dos produtos se igualem a soma dos potenciais químicos dos reagentes. A partir desse momento, há um equilíbrio entre as reações diretas e as reversas de tal forma que a composição do sistema não varia mais. Assim, quanto maior for a afinidade, maior será o desvio do estado do sistema em relação ao estado de equilíbrio químico.

Com base nestas considerações, a segunda lei da termodinâmica para um sistema reativo pode ser escrita como:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \mathcal{A} \frac{d\zeta}{dt} \geq 0, \quad (2.6)$$

e dessa forma, a taxa temporal da entropia ( $s$ ) devido às reações químicas é expressa como o produto de uma força termodinâmica e de um fluxo termodinâmico. O fluxo,  $d\zeta/dt$ , ( $\zeta$  é conhecida como extensão da reação) indica a conversão de reagentes em produtos (ou vice-versa), originado pela existência da força afinidade química,  $\mathcal{A}/T$ . No estado de equilíbrio, a produção de entropia é nula e tanto o fluxo como a correspondente força são nulos.

O sinal da afinidade química, também, pode ser usado para indicar a direção da reação. No caso da reação genérica



a afinidade química é expressa pela relação

$$\mathcal{A} = \mu_A + \mu_{A_1} - \mu_B - \mu_{B_1}. \quad (2.8)$$

Entretanto para satisfazer a segunda lei, equação (2.6), é necessário que a relação  $\mathcal{A}d\zeta/dt \geq 0$  seja satisfeita. Dessa forma, pode-se prever que, caso  $\mathcal{A} > 0$  a reação procederá para a direita,  $A + A \rightarrow B + B$ , enquanto que se  $\mathcal{A} < 0$ , a reação procederá para a esquerda,  $B + B \rightarrow A + A$ .

## 2.2 Equilíbrio Químico

A segunda lei da Termodinâmica, equação (2.6), indica que quando os fluxos químicos se anulam, a produção de entropia também se anula, caracterizando o estado de equilíbrio químico do sistema. Ou seja, se

$$\mathcal{A} = - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0 \rightarrow \mu_A^{eq} + \mu_{A_1}^{eq} = \mu_B^{eq} + \mu_{B_1}^{eq}, \quad (2.9)$$

diz-se que o sistema encontra-se no estado de equilíbrio químico.

A condição (2.9) mostra também que uma afinidade química diferente de zero produz reações químicas até o instante em que as somas do potencial químico dos reagentes e dos produtos se igualam, da mesma forma que um gradiente da temperatura dirige o fluxo de calor até a diferença de temperatura se anular.

De acordo com Kondepudi e Prigogine [34], quando o sistema gasoso reativo atinge o estado de equilíbrio químico,

$$e^{E/kT} = \left( \frac{n_A^{eq}}{n_B^{eq}} \right)^2, \quad (2.10)$$

em que  $eq$  indica equilíbrio químico e  $E = 2(\epsilon_B - \epsilon_A)$ , é conhecido como a diferença entre a energia de formação dos constituintes  $B$  e  $A$  e está relacionada ao calor de reação  $Q_R$  por  $E = -Q_R$ . A relação dada em (2.10) é conhecida como **lei da ação das massas** e mostra como as densidades parciais em equilíbrio se relacionam à temperatura e a outras quantidades que são constantes no sistema como as energias de formação  $\epsilon_{\alpha}$  e pressão.

A manipulação matemática das equações (2.2), (2.3), (2.8) e (2.10) permite relacionar a afinidade química com o calor de reação da seguinte forma

$$\mathcal{A} = kT \ln \left( \frac{n_A}{n_B} \right)^2 + Q_R. \quad (2.11)$$

## 2.3 Taxas de Reação e Energia de Ativação

A grandeza física que fornece as informações sobre o número de eventos reativos por unidade de tempo é chamada de **taxa de reação** [34]- [37–39]. A taxa de reação está relacionada tanto à conversão de reagentes em produtos como à de produtos em reagentes, pois ambas as reações - direta e reversa - ocorrem simultaneamente. A variação líquida da taxa de reação expressa a própria velocidade da reação

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\zeta}{dt} = \mathcal{T}_d - \mathcal{T}_r, \quad (2.12)$$

onde  $V$  é o volume do gás,  $\mathcal{T}_d$  e  $\mathcal{T}_r$  são as taxas de reação direta e reversa, respectivamente.

No caso da reação genérica



a taxa da reação direta e a taxa da reação reversa são representadas respectivamente pelas equações

$$\mathcal{T}_d = k_d n_A^2, \quad \mathcal{T}_r = k_r n_B^2, \quad (2.14)$$

onde  $k_d$  e  $k_r$  são constantes de proporcionalidade denominadas **constantes ou coeficientes das taxas** [34, 39, 40] e  $n_\alpha$  indica a densidade do número de partículas da espécie  $\alpha$ . Em geral, no equilíbrio químico, esses coeficientes não são afetados pela concentração, mas dependem apenas da temperatura.

Na situação em que o estado do sistema é o equilíbrio químico, caracterizado pelo fato da velocidade da reação ser nula, as taxas de reações - direta e reversa - são iguais:

$$k_d (n_A^{eq})^2 = k_r (n_B^{eq})^2. \quad (2.15)$$

A expressão acima corresponde ao **princípio do balanço detalhado**, que afirma que no estado de equilíbrio qualquer processo reativo direto e reverso ocorrerão - em média - à mesma taxa [38].

Combinando o princípio do balanço detalhado (2.15) com a lei da ação de massas (2.10), pode-se encontrar a constante de equilíbrio químico  $K(T)$  [10] que depende exclusivamente da temperatura do sistema

$$K(T) = \left( \frac{n_B^{eq}}{n_A^{eq}} \right)^2 = \frac{k_d}{k_r} = e^{Q_R/kT}. \quad (2.16)$$

Arrhenius mostrou em seu trabalho [34]- [35], [39], que a constante da taxa de reação, para muitos casos, depende apenas da temperatura, esta relação é conhecida como **equação de Arrhenius**

$$k = k_0 e^{-\varepsilon/kT}, \quad (2.17)$$

sendo:  $k_0$  o fator pré-exponencial, relacionado à frequência com que ocorrem as colisões reativas;  $e^{-\varepsilon/kT}$  o fator exponencial, relacionado à probabilidade da ocorrência das reações, isto é, à fração do número total de espécies que possuem energia mínima para provocar uma reação química.

Portanto, de acordo com este modelo, para haver reações é preciso primeiramente que duas partículas colidam. Se durante a colisão, os reagentes possuírem energia mínima igual à **energia de ativação**  $\varepsilon$  e ainda se a orientação relativa dessas partículas for favorável, a reação acontece. A energia de ativação ou calor de ativação é a energia mínima necessária para que a reação se desenvolva.

Seja o sistema reativo reversível dado por (2.13), a relação que se estabelece entre as energias de formação e o **calor de reação**,  $Q_R$ , que é a energia liberada ou absorvida durante a reação, é dada por:

$$Q_R = -E = -2(\epsilon_B - \epsilon_A) \quad (2.18)$$

sendo,  $\epsilon_A$  e  $\epsilon_B$ , a energia de formação das espécies  $A$  e  $B$ , respectivamente.

No caso de  $Q_R > 0$ , ocorre liberação de calor e a reação é chamada de **exotérmica**, sendo exemplos comuns as reações que envolvem combustão. Por outro lado, se  $Q_R < 0$ , é necessário haver absorção de calor para que a reação ocorra. Neste caso a reação é denominada endotérmica. A formação do gás hidrogênio e do gás oxigênio a partir do vapor de água constitui um exemplo de reação endotérmica.

A equação (2.18) pode ser escrita de outra forma

$$Q_R = -E = \varepsilon_r - \varepsilon_d, \quad (2.19)$$

onde  $\varepsilon_d$  é a energia de ativação para a reação direta e  $\varepsilon_r$  é a energia de ativação para a reação reversa.

## 2.4 Leis de Conservação

As colisões entre as moléculas de um gás podem ser elásticas ou reativas. No caso de colisões elásticas serão considerados o potencial e a seção de choque de esferas rígidas, enquanto que no caso das colisões reativas, será utilizado o modelo de “linhas-dos-centros” [9]. As colisões reativas são as responsáveis pela ocorrência dos eventos químicos.

Seja uma mistura de gases composta pelos constituintes  $A$  e  $B$  de massas  $m_A$  e  $m_B$ , respectivamente, que reagem conforme a equação abaixo



Neste caso há três colisões elásticas possíveis -  $AA$ ,  $AB$ ,  $BB$  - e duas reativas -  $AA$  e  $BB$ .

Em relação à reação específica que está sendo estudada, a lei da conservação de massa é dada por

$$m_A + m_A = m_B + m_B, \quad (2.21)$$

que impõe que as partículas do sistema devem possuir a mesma massa,  $m_A = m_B = m$ . Para as colisões elásticas, a lei de conservação de massa não fornece nenhuma informação adicional, pois neste tipo as moléculas mantêm suas identidades.

A conservação do momento e a de energia para uma colisão elástica entre os constituintes  $\alpha$  e  $\beta$  de velocidades pré-colisionais  $\mathbf{c}_\alpha$  e  $\mathbf{c}_\beta$  e pós-colisionais  $\mathbf{c}'_\alpha$  e  $\mathbf{c}'_\beta$  são dadas pelas relações:

$$m_\alpha \mathbf{c}_\alpha + m_\beta \mathbf{c}_\beta = m_\alpha \mathbf{c}'_\alpha + m_\beta \mathbf{c}'_\beta, \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 + \frac{1}{2} m_\beta c_\beta^2 = \frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha'^2 + \frac{1}{2} m_\beta c_\beta'^2. \quad (2.23)$$

No entanto, se a colisão for reativa, como por exemplo na colisão direta  $A + A \rightarrow B + B$ , as leis de conservação do momento linear e energia são dadas respectivamente pelas equações

$$m \mathbf{c}_A + m \mathbf{c}_{A_1} = m \mathbf{c}_B + m \mathbf{c}_{B_1}, \quad (2.24)$$

$$\epsilon_A + \frac{1}{2} m c_A^2 + \epsilon_A + \frac{1}{2} m c_{A_1}^2 = \epsilon_B + \frac{1}{2} m c_B^2 + \epsilon_B + \frac{1}{2} m c_{B_1}^2, \quad (2.25)$$

em que  $\epsilon_\alpha$  é a energia de formação do constituinte  $\alpha$ . Embora continue valendo a lei de conservação das massas (2.21), os constituintes  $A$  e  $B$  possuem diferentes níveis de energia de formação. As plicas em (2.22) e (2.23) caracterizam as velocidades pós-colisionais dos constituintes, enquanto que o sub-índice 1 em (2.24) e (2.25) distingue duas moléculas idênticas que participam da reação. Para considerar a colisão reativa reversa,  $A + A \leftarrow B + B$ , basta renomear os constituintes em (2.24) e (2.25), trocando  $A$  por  $B$  e vice-versa.

Além das velocidades de cada partícula, é importante definir as velocidades relativas pré e pós-colisionais  $\mathbf{g}_A$ ,  $\mathbf{g}_B$  e a velocidade do centro de massa  $\mathbf{G}$

$$\mathbf{g}_A \equiv \mathbf{c}_{A_1} - \mathbf{c}_A, \quad \mathbf{g}_B \equiv \mathbf{c}_{B_1} - \mathbf{c}_B, \quad \mathbf{G} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{c}_B + \mathbf{c}_A). \quad (2.26)$$

Através da conservação do momento linear equação (2.24), verifica-se que  $\mathbf{G}$ , a velocidade do centro de massa, não é alterada tanto em uma colisão elástica quanto em uma colisão reativa.

No caso de uma colisão reativa, a lei de conservação de energia (2.25) pode ser expressa da seguinte forma

$$\frac{1}{2} m g_A^2 = \frac{1}{2} m g_B^2 - Q_R. \quad (2.27)$$

A equação (2.27) mostra que a energia cinética relativa não se conserva em uma colisão reativa.

As colisões reativas são caracterizadas pela relação  $(\mathbf{g}_\beta \cdot \mathbf{k}_\beta) = e_\beta(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)$  onde  $e_\beta$  denota o coeficiente normal de restituição com  $(\alpha \neq \beta)$  e  $\mathbf{k}_\alpha$  é o versor de colisão que especifica a direção da linha que une o centro da molécula  $\alpha$  ao centro da molécula  $\alpha_1$ .

O versores  $\mathbf{k}_A$  e  $\mathbf{k}_B$  são definidos da seguinte forma

$$\mathbf{k}_A = \frac{\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B}{|\mathbf{g}_A - \mathbf{g}_B|}, \quad \mathbf{k}_B = \frac{\mathbf{g}_B - \mathbf{g}_A}{|\mathbf{g}_B - \mathbf{g}_A|}. \quad (2.28)$$

A figura 2.1 mostra a dinâmica da colisão entre duas moléculas. Na figura da esquerda, após a colisão entre as moléculas  $A$  ocorre a formação de moléculas  $B$ , enquanto que na figura da direita ocorre o oposto. Fica evidenciado nessa figura que a probabilidade da ocorrência de uma colisão reativa está relacionada ao ângulo  $\theta_A$ , quanto maior for este ângulo, menor será a probabilidade de ocorrer uma colisão que modifique a natureza das moléculas.

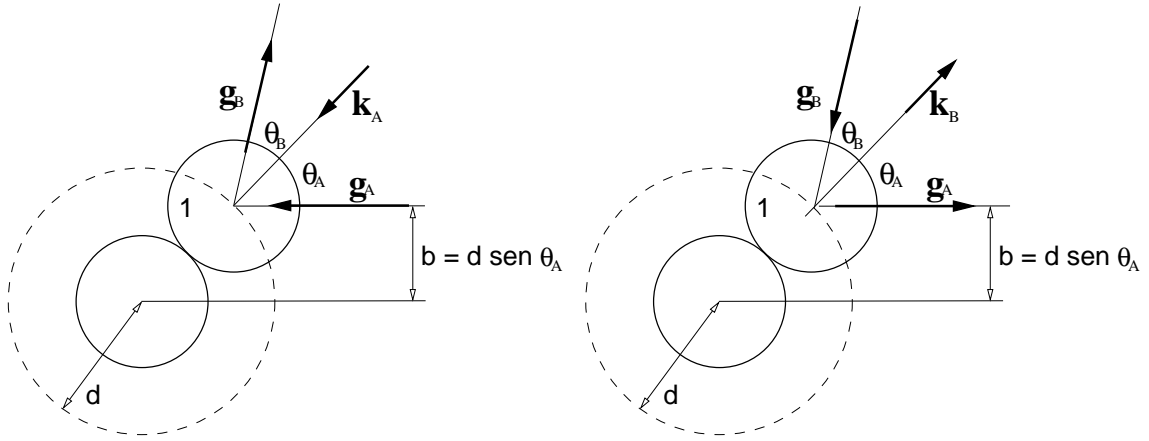


Figura 2.1: Colisão entre duas moléculas de um gás com: (esquerda) velocidades pré-colisionais  $\mathbf{c}_A$  e  $\mathbf{c}_{A1}$ ; (direita) velocidades pré-colisionais  $\mathbf{c}_B$  e  $\mathbf{c}_{B1}$ .

Em termos do vetor de colisão, as leis de conservação do momento linear podem ser escritas como

$$\mathbf{c}_\beta = \mathbf{c}_\alpha + \frac{1 + e_\alpha}{2e_\alpha}(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)\mathbf{k}_\alpha, \quad \mathbf{c}_{\beta 1} = \mathbf{c}_{\alpha 1} - \frac{1 + e_\alpha}{2e_\alpha}(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)\mathbf{k}_\alpha. \quad (2.29)$$

As relações entre as velocidades relativas são dadas por

$$\mathbf{g}_\beta = \mathbf{g}_\alpha - \frac{1 + e_\alpha}{e_\alpha}(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)\mathbf{k}_\alpha, \quad g_\beta^2 - g_\alpha^2 = \frac{1 - e_\alpha^2}{e_\alpha^2}(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^2. \quad (2.30)$$

A manipulação matemática das equações (2.27) e (2.30) permite encontrar dois coeficientes normais de restituição,  $e_A$  e  $e_B$ , para as reações direta e reversa, respectivamente, a saber

$$e_A = \left(1 + \frac{4Q_R}{m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2}\right)^{-1/2}, \quad e_B = \left(1 - \frac{4Q_R}{m(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)^2}\right)^{-1/2}. \quad (2.31)$$

Para pequenos valores do calor de reação  $|Q_R/m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2| \ll 1$ , os coeficientes normais de restituição podem ser aproximados por

$$e_A \approx 1 - \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2} - \dots, \quad e_B \approx 1 + \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)^2} - \dots \quad (2.32)$$

Nos resultados a serem obtidos neste trabalho para gases densos, será utilizada a aproximação de ordem zero para os dois coeficientes normais de restituição  $e_A$  e  $e_B$ , ou seja,  $e_A = e_B \approx 1$ , uma vez que as reações químicas estudadas têm pequeno calor de reação. Dessa forma, a influência do calor de reação sobre os coeficientes normais de restituição será desprezada.

Quando a aproximação mencionada acima é considerada, as colisões reativas têm coeficientes normais de restituição aproximadamente iguais aos das colisões elásticas. Tal aproximação é realizada apenas para os coeficientes normais de restituição das colisões reativas, o que não invalida as demais considerações feitas, como a manifestada pela equação (2.27).

As equações (2.32) demonstram que as análises a serem realizadas neste trabalho não devem abranger a região de baixas energias de ativação, a menos que o calor de reação seja bem menor que os valores escolhidos.

O Jacobiano da transformação das velocidades das moléculas  $(\mathbf{c}_A, \mathbf{c}_{A_1}), (\mathbf{c}_B, \mathbf{c}_{B_1})$  para as velocidades relativas e do centro de massa  $(\mathbf{g}_A, \mathbf{G}), (\mathbf{g}_B, \mathbf{G})$  é unitário. Portanto, as seguintes transformações são válidas:

$$d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_{A_1} = d\mathbf{g}_A d\mathbf{G}, \quad d\mathbf{c}_B d\mathbf{c}_{B_1} = d\mathbf{g}_B d\mathbf{G}. \quad (2.33)$$

## 2.5 Seção de Choque

A obtenção de expressões explícitas para os coeficientes de transporte, implica na adoção de um modelo de interação molecular. O modelo da esfera rígida perfeitamente lisa e elástica se destaca pela utilidade e pela simplicidade que possui. Neste modelo,  $r$  denota a separação entre o centro de duas moléculas quaisquer  $\alpha$  e  $\beta$ , e o potencial de interação  $V$  tem a forma

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r > d, \\ \infty, & r < d. \end{cases} \quad (2.34)$$

onde  $d$  é o valor do diâmetro das moléculas que colidem. Neste tipo de interação, a seção transversal diferencial de choque elástico  $\sigma_{\alpha\beta}$ , entre as moléculas  $\alpha$  e  $\beta$ , é dada por

$$\sigma_{\alpha\beta} = d^2. \quad (2.35)$$

O potencial da esfera rígida descreve muito bem a interação entre moléculas que não possuem estrutura interna, sendo utilizado para colisões elásticas que produzam espalhamentos semelhantes aos produzidos por bolas de bilhar.

Em relação às interações que resultam em reações químicas - colisões inelásticas - há uma energia pré-colisional mínima para provocar tal evento. Present [9] propôs o modelo de “linha-dos-centros”, que impõe uma seção de choque diferencial  $\sigma_\alpha^*$  variável para caracterizar as colisões reativas

$$\sigma_\alpha^* = \begin{cases} 0, & \varepsilon_\alpha < \gamma^* \\ d^2 \left(1 - \frac{\gamma^*}{\varepsilon_\alpha}\right), & \varepsilon_\alpha > \gamma^*. \end{cases} \quad (2.36)$$

onde  $\gamma^*$  é a energia de ativação adimensional em unidades de  $kT$ , que pode ser direta ou reversa,  $\varepsilon_d^*$  e  $\varepsilon_r^*$ , respectivamente e  $\varepsilon_\alpha$  a energia translacional relativa inicial do constituinte  $\alpha$ . Portanto

$$\varepsilon_\alpha = \frac{m\mathbf{g}_\alpha^2}{4kT}, \quad \varepsilon_d^* \equiv \varepsilon^* \equiv \frac{\varepsilon}{kT}, \quad \varepsilon_r^* \equiv \varepsilon^* + Q_R^*, \quad Q_R^* = \frac{Q_R}{kT}. \quad (2.37)$$

A figura 2.2 demonstra as relações entre a energia de ativação e o calor de reação para o sistema reativo  $A + B \rightleftharpoons C + D$ . A figura da esquerda mostra a reação direta entre os reagentes  $A + B$ , que possuem energia de formação  $\epsilon_{AB} = \epsilon_A + \epsilon_B$ . Se no momento da colisão, a energia dos reagentes for no mínimo igual a  $\varepsilon_d$ , a reação ocorre e há a formação dos produtos  $C + D$  com a liberação de uma quantidade de energia, que é o calor de reação  $Q_R$ . O processo inverso é mostrado na figura da direita, ou seja, a reação reversa  $C + D \rightarrow A + B$  também pode ocorrer, neste caso ela é classificada como endotérmica, pois as moléculas que colidem e reagem absorvem uma quantidade de energia  $Q_R$  que torna a energia dos produtos maior que a energia dos reagentes.

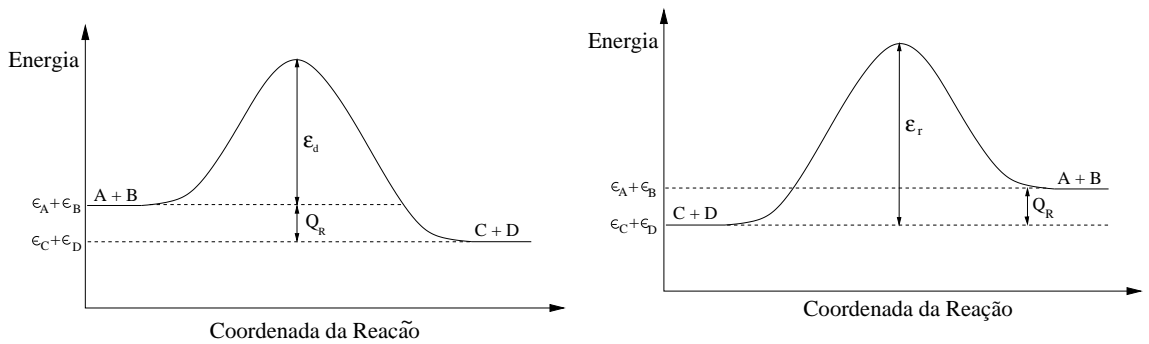


Figura 2.2: Diagrama de energia para a reação: (esquerda) direta  $A + B \rightarrow C + D$ ; (direita) reversa  $C + D \rightarrow A + B$ .



## 2.6 Reversibilidade Microscópica

As seções de choque de colisões elásticas estão relacionadas entre si através da equação abaixo

$$d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\alpha\beta})d\mathbf{k}_{\beta\alpha}d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta = d^2(\mathbf{g}'_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}'_{\alpha\beta})d\mathbf{k}'_{\beta\alpha}d\mathbf{c}'_\alpha d\mathbf{c}'_\beta \quad (2.38)$$

desde que  $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{c}_\beta = d\mathbf{c}'_\alpha d\mathbf{c}'_\beta$  e  $g_{\beta\alpha} = g'_{\beta\alpha}$ , esta última proveniente da conservação da energia. Nesta equação  $d\mathbf{k}_\alpha = \sin\theta_{\beta\alpha}d\theta_{\beta\alpha}d\varphi$  representa um elemento de ângulo sólido, com  $\varphi$  denotando o ângulo azimutal onde  $\theta_{\beta\alpha}$  está relacionado ao ângulo de espalhamento  $\chi_{\beta\alpha}$  através de  $\theta_{\beta\alpha} = (\pi - \chi_{\beta\alpha})/2$ .

As colisões reativas, por sua vez, são caracterizadas por possuírem duas seções de choque, uma para a reação direta,  $\sigma_A^*$ , e outra para a reação reversa,  $\sigma_B^*$ . As seções de choque para as reações direta e reversa estão relacionadas entre si através do **princípio da reversibilidade microscópica** [38,41], baseado na invariância por inversão temporal das equações de movimento da mecânica clássica e da mecânica quântica,

$$\sigma_B^*(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_B d\mathbf{c}_{B_1} = \sigma_A^*(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (2.39)$$

sendo que no caso de  $Q_R/m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2 \ll 1$  e  $e_A = e_B \approx 1$ , de acordo com Light, Ross e Shuler [38] são válidas as seguintes relações

$$\sigma_B^* = \sigma_A^*, \quad d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_B d\mathbf{c}_{B_1} = d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_{A_1}, \quad (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) = (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A), \quad (2.40)$$

onde  $d\mathbf{k}_\alpha = \sin\theta_\alpha d\theta_\alpha d\varphi$  representa elementos de ângulos sólidos com  $\alpha = A, B$ .

O ângulo  $\theta_{\beta\alpha}$  para as colisões elásticas pode variar de  $0 \leq \theta_{\beta\alpha} \leq \pi/2$ . O ângulo  $\theta_\alpha$  para colisões reativas tem sua variação dependente da aproximação utilizada para os coeficientes normais de restituição  $e_\alpha$ . No caso em que  $e_A = e_B \approx 1$ , ele pode variar de  $0 \leq \theta_\alpha \leq \pi/2$ , sendo que quando  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , a colisão é tangencial e a reação tem baixa probabilidade de ocorrer.

O princípio da reversibilidade microscópica pode ser expresso em termos das velocidades relativas e do centro de massa, por meio da equação (2.33)

$$\sigma_B^*(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)d\mathbf{k}_B d\mathbf{g}_B d\mathbf{G} = \sigma_A^*(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)d\mathbf{k}_A d\mathbf{g}_A d\mathbf{G}. \quad (2.41)$$

## 2.7 Equação de Boltzmann

A equação de Boltzmann é uma equação íntegro-diferencial, fundamental na teoria de colisões descrita pela teoria cinética [2–4], válida para regimes de baixas densidades (gases ideais), no qual o número de colisões resultantes de três ou mais moléculas é desprezível em relação ao número de colisões binárias. No caso de misturas, tem-se um sistema de equações de Boltzmann cujas soluções são as funções das distribuições de velocidades de cada constituinte  $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ . A equação de Boltzmann para gases a baixas densidades é escrita como

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \mathcal{Q}, \quad (2.42)$$

sendo que no lado esquerdo encontra-se a evolução temporal e espacial da função distribuição;  $F_i^\alpha$  é o termo vinculado às forças externas ao sistema, que nos casos analisados neste trabalho serão desprezadas;  $\mathcal{Q}$  é a taxa de variação da função de distribuição provocada pelas colisões. Em sistemas gasosos reativos,  $\mathcal{Q}$  é a soma de dois termos  $\mathcal{Q}^E$  e  $\mathcal{Q}^R$ , termo de colisões elásticas e reativas, respectivamente.

A variação do número de moléculas  $\alpha$  no elemento de volume do espaço de fase  $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}$  devido às colisões elásticas ( $\alpha - A, \alpha - B$ ) é encontrada na literatura [2,3]

$$\mathcal{Q}_\alpha^E = \sum_{\beta=A}^B \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta. \quad (2.43)$$

Na equação (2.43), as plicas referem-se às grandezas pós-colisionais;  $g_{\beta\alpha}$  representa a velocidade relativa entre as moléculas que colidem,  $\sigma_{\beta\alpha}$  é a seção de choque elástica e  $d\Omega_{\beta\alpha}$  é ângulo sólido de espalhamento.

Em relação à variação do número de moléculas  $\alpha$  devido às colisões reativas, caso a reação seja reversível, a integral que descreve os processos reativos é análoga à equação (2.43)

$$\mathcal{Q}^R = \int (f'_\gamma f'_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) \sigma_\alpha^* g_\alpha d\Omega d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \text{com } \alpha, \gamma = A, B \text{ e } \alpha \neq \gamma. \quad (2.44)$$

## Capítulo 3

# Equação de Enskog para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas

As moléculas de um gás estão separadas umas das outras por distâncias maiores que no estado sólido ou líquido e se movem livremente dentro do recipiente que as contém. O movimento da partícula só é alterado quando esta colide com outra molécula ou com as paredes do recipiente. Neste capítulo é apresentada a equação de Enskog, que é utilizada no estudo dos gases moderadamente densos, e a equação de transporte, que conduz às equações de balanço para um gás denso. Além disso, são discutidas as diferenças entre a teoria Padrão de Enskog (SET), utilizada neste trabalho, e a teoria Revisada de Enskog (RET).

### 3.1 Equação de Enskog para um Gás Moderadamente Denso

Para os gases ideais, onde as dimensões moleculares são pequenas se comparadas ao livre caminho médio, as propriedades de transporte resulta exclusivamente do movimento das moléculas entre as colisões. Para o caso dos gases densos, como as dimensões moleculares e o livre caminho médio são comparáveis, há um mecanismo adicional para o transporte de massa, momento e energia.

O modelo desenvolvido por Enskog [1] para estudar tal mecanismo propõe que o momento linear e a energia são transferidos de uma distância igual à que separa os centros das duas moléculas no instante da colisão. Além disso, apresenta uma probabilidade desprezível de ocorrerem colisões simultâneas entre mais de duas moléculas.

O caso de uma colisão elástica descrito pelo modelo de Enskog é mostrado nas figuras 3.1 e 3.2.

Considere um gás monoatômico composto de esferas rígidas de diâmetro  $d$ . A figura 3.2 representa as duas moléculas com velocidades  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{c}_1$  no instante da colisão. O plano que contém  $\mathbf{g}'$  e  $\mathbf{k}$  forma um ângulo  $\delta$  com o plano de referência, figura (3.2). Dessa forma,  $\theta$  e  $\delta$  são coordenadas polares que definem a direção de  $\mathbf{k}$

e  $b = d \sin \theta$ . No caso de uma colisão elástica,  $\theta' = \theta$ . Portanto

$$g b d b d \delta = g d^2 \sin \theta \cos \theta d \theta d \delta = d^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (3.1)$$

onde  $d^2 d\mathbf{k} = d^2 \sin \theta d\theta d\delta$  representa um elemento de superfície e  $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) = g \cos \theta$  é a projeção de  $\mathbf{k}$  na direção de  $\mathbf{g}$ .

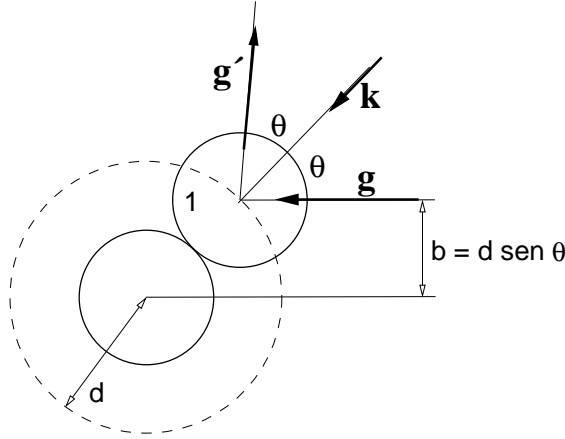


Figura 3.1: Colisão entre duas moléculas de um gás moderadamente denso com velocidades  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{c}_1$ .

Em se tratando de gases densos, os centros das duas moléculas que colidem não estão no mesmo ponto, uma vez que as dimensões das moléculas estão sendo consideradas. No instante da colisão, a molécula 1 está na posição  $\mathbf{x}$  enquanto que a outra molécula está na posição  $\mathbf{x} - d\mathbf{k}$ , logo  $f \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  deve ser substituída por  $f \equiv f(\mathbf{x} - d\mathbf{k}, \mathbf{c}, t)$ . No caso de uma colisão inversa, onde as velocidades após a colisão são  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{c}_1$  e  $-\mathbf{k}$  é o versor de colisão, a molécula 1 está na posição  $\mathbf{x}$  enquanto que a outra molécula está na posição  $\mathbf{x} + d\mathbf{k}$ ;  $f' \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  deve ser substituída por  $f' \equiv f(\mathbf{x} + d\mathbf{k}, \mathbf{c}', t)$ .

Em um gás denso, o volume por molécula  $1/n$ , onde  $n$  é a densidade do número de moléculas do gás, se torna comparável ao próprio volume da molécula, dessa forma o volume no qual uma molécula pode estar situada diminui e a probabilidade de colisão aumenta. Tal fato é levado em consideração quando se multiplica o produto das funções distribuições  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  e  $f_1(\mathbf{x}, \mathbf{c}_1, t)$  por um fator  $\chi$ , que é função da densidade de massa dos constituintes do gás. A função  $\chi$  geralmente é avaliada no ponto de contato entre as duas partículas que colidem.

A equação de Enskog que descreve a evolução da função de distribuição das velocidades para um sistema binário reativo reversível é

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i} = \sum_{\beta=A}^B \int \left[ \chi \left( \mathbf{x} + \frac{d}{2} \mathbf{k}_{\beta\alpha} \right) f'_\alpha(\mathbf{x}) f'_\beta(\mathbf{x} + d\mathbf{k}_{\beta\alpha}) \right]$$

$$\begin{aligned}
& -\chi \left( \mathbf{x} - \frac{d}{2} \mathbf{k}_{\beta\alpha} \right) f_{\alpha}(\mathbf{x}) f_{\beta}(\mathbf{x} - d\mathbf{k}_{\beta\alpha}) \Big] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_{\beta} \\
& + \int \left[ \chi \left( \mathbf{x} + \frac{d}{2} \mathbf{k}_{\alpha} \right) f_{\gamma}(\mathbf{x}) f_{\gamma_1}(\mathbf{x} + d\mathbf{k}_{\alpha}) - \chi \left( \mathbf{x} - \frac{d}{2} \mathbf{k}_{\alpha} \right) f_{\alpha}(\mathbf{x}) f_{\alpha_1}(\mathbf{x} - d\mathbf{k}_{\alpha}) \right] \times \\
& \quad \sigma_{\alpha}^*(\mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\alpha}) d\mathbf{k}_{\alpha} d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \tag{3.2}
\end{aligned}$$

onde a primeira integral do lado direito refere-se às colisões elásticas e a segunda integral refere-se às colisões inelásticas, com os índices  $\alpha$  e  $\gamma$  representando os constituintes  $A$  e  $B$ , respectivamente e com  $\alpha \neq \gamma$ .

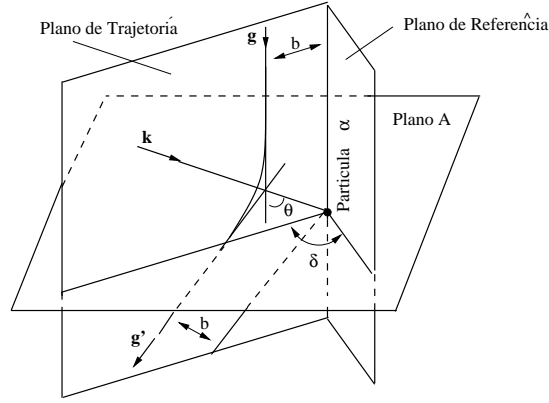


Figura 3.2: Dinâmica da Colisão Binária.

Expandindo os termos de colisão da equação de Enskog em séries de Taylor no ponto  $\mathbf{x}$  e desprezando os termos de terceira e mais altas ordens, obtém-se

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} + c_i^{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial x_i} + F_i^{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha}}{\partial c_i} = \sum_{\beta=A}^B \chi \int (f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta}) d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_{\beta} \\
& + \chi \int (f_{\gamma} f_{\gamma_1} - f_{\alpha} f_{\alpha_1}) \sigma_{\alpha}^*(\mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\alpha}) d\mathbf{k}_{\alpha} d\mathbf{c}_{\alpha_1} \\
& + d \sum_{\beta=A}^B \int \left\{ \chi \left[ f'_{\alpha} \frac{\partial f'_{\beta}}{\partial x_i} + f_{\alpha} \frac{\partial f_{\beta}}{\partial x_i} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f'_{\alpha} f'_{\beta} + f_{\alpha} f_{\beta}) \right\} k_i^{\beta\alpha} d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_{\beta} \\
& + d \int \left\{ \chi \left[ f_{\gamma} \frac{\partial f_{\gamma_1}}{\partial x_i} + f_{\alpha} \frac{\partial f_{\alpha_1}}{\partial x_i} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f_{\gamma} f_{\gamma_1} + f_{\alpha} f_{\alpha_1}) \right\} k_i^{\alpha\alpha_1} \sigma_{\alpha}^*(\mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\alpha}) d\mathbf{k}_{\alpha} d\mathbf{c}_{\alpha_1} \\
& + \frac{d^2}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \left\{ \chi \left[ f'_{\alpha} \frac{\partial^2 f'_{\beta}}{\partial x_i \partial x_j} - f_{\alpha} \frac{\partial^2 f_{\beta}}{\partial x_i \partial x_j} \right] + \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \left[ f'_{\alpha} \frac{\partial f'_{\beta}}{\partial x_j} - f_{\alpha} \frac{\partial f_{\beta}}{\partial x_j} \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_i \partial x_j} (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) \left\{ k_i^{\beta\alpha} k_j^{\beta\alpha} d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta \right. \\
& + \frac{d^2}{2} \int \left\{ \chi \left[ f_\gamma \frac{\partial^2 f_{\gamma_1}}{\partial x_i \partial x_j} - f_\alpha \frac{\partial^2 f_{\alpha_1}}{\partial x_i \partial x_j} \right] + \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \left[ f_\gamma \frac{\partial f_{\gamma_1}}{\partial x_j} - f_\alpha \frac{\partial f_{\alpha_1}}{\partial x_j} \right] \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_i \partial x_j} (f_\gamma f_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) \right\} k_i^{\alpha\alpha_1} k_j^{\alpha\alpha_1} \sigma_\alpha^*(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1}. \quad (3.3)
\end{aligned}$$

Na equação (3.3) todas as funções são avaliadas no ponto  $\mathbf{x}$  e pode-se identificar os dois primeiros termos do lado direito desta equação como termos de colisão elástica e reativa de um gás rarefeito, respectivamente, quando  $\chi = 1$ .

### 3.2 Função de Distribuição Radial, Teoria Padrão e Teoria Revisada de Enskog

A função de distribuição radial  $\chi$  tem valor unitário para gases ideais. Quando a densidade do gás aumenta, a equação de estado do gás pode ser expressa em termos de uma série de potências da densidade, vide a equação (2.5).

Durante uma colisão entre duas moléculas de um gás denso, desde que as moléculas sejam consideradas esferas rígidas, não ocorre interpenetração. Neste caso, o volume no qual poderá estar situado o centro de uma molécula reduz-se à razão  $1 - 2\rho b$ , sendo que

$$b\rho = \frac{2\pi n d^3}{3}, \quad \text{com} \quad b = \frac{2\pi d^3}{3m}. \quad (3.4)$$

O fator  $b$  que aparece na equação acima é conhecido como co-volume molecular por unidade de massa e  $\rho = \rho_A + \rho_B$  é a densidade de massa da mistura. A probabilidade da colisão entre duas moléculas aumenta, então, à razão  $1/(1 - 2b\rho)$ .

Como os sistemas gasosos tratados neste trabalho são considerados moderadamente densos, os casos em que mais de duas moléculas colidem são desprezados. Portanto, as análises aqui realizadas são para sistemas em que  $b\rho$  varia entre 0 e 0,4. De acordo com Kremer e Rosa Junior [42], enquanto  $b\rho = 0$  corresponde a um gás rarefeito;  $b\rho = 0,4$  corresponde a uma densidade moderada de aproximadamente 650 unidades de amagat para o hélio, 400 amagat para o neônio, 160 amagat para o argônio e 65 amagat para o xenônio. O amagat é uma unidade prática para a densidade do número de partículas. Um amagat corresponde a  $2,6867774 \times 10^{25}$  partículas/ $m^3$  ou 44,614981 mol/ $m^3$  submetidos a uma pressão de 1 atm e temperatura de 273,15 K.

A escolha da função de distribuição radial no equilíbrio para estudar misturas gasosas densas foi primeiramente feita por Tham e Gulbins [43]. A principal dificuldade neste caso, foi saber sobre qual ponto do fluido a densidade local devia ser avaliada, por causa da diferença de tamanho e massa das partículas da mistura. Barajas, Garcia, Colin e Piña [44] mostraram que independentemente das escolhas

realizadas, no meio da linha que une o centro das duas partículas, no ponto de contato entre as duas partículas ou no centro de massa das partículas colidentes, o coeficiente de difusão era inconsistente com a termodinâmica dos processos irreversíveis, desde que o gás tivesse alta densidade. Esta teoria recebeu o nome de Teoria Padrão de Enskog (SET) e caracteriza-se pela utilização da função de distribuição radial como função da densidade em equilíbrio das componentes da mistura.

Para resolver essa discordância entre a teoria de Enskog e a termodinâmica dos processos irreversíveis, Beijeren e Ernst [45]- [46] propuseram uma outra teoria, a Teoria Revisada de Enskog (RET), que remove o problema relacionado à difusão, uma vez que utiliza a função de distribuição radial no contato entre as partículas como uma função da densidade fora do equilíbrio das componentes da mistura. Tal proposta torna a teoria de Enskog consistente com a termodinâmica dos processos irreversíveis, uma vez que fornece um valor positivo para o coeficiente de difusão e permite a verificação das relações de Reciprocidade de Onsager.

Enquanto, na SET o coeficiente de difusão apresentava valores negativos e não se verificavam as relações de Reciprocidade de Onsager para altas densidades, a RET não apresenta tais problemas [47–49]. Apesar de haver diferenças entre os resultados obtidos pelas teorias SET e RET para o coeficiente de transporte mencionado, não há discordância entre os resultados obtidos para os coeficientes de transporte da viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica e condutividade térmica entre ambas as teorias.

A teoria utilizada neste trabalho é a Teoria Padrão de Enskog (SET), cuja função de distribuição radial está relacionada com a densidade da mistura no equilíbrio. Esta teoria foi escolhida uma vez que a Teoria Revisada de Enskog (RET), cuja função de distribuição radial está relacionada com a densidade da mistura fora do equilíbrio, apresenta uma estrutura bastante complexa e além disso para os casos que envolvem transição da fase de gás ideal para a fase de gás denso, objeto de estudo deste trabalho, os resultados encontrados pela Teoria Padrão de Enskog (SET) apresentam um comportamento satisfatório para os coeficientes de transporte, o que corrobora com esta escolha.

Basicamente, o ponto central da divergência entre as teorias RET e SET está na evolução da função radial  $\chi$ . Neste trabalho, no entanto, considera-se que  $d_A = d_B = d$  e dessa forma  $\chi_{AA} = \chi_{BB} = \chi_{AB} = \chi$ .

O fator  $\chi$  - função de distribuição radial no equilíbrio - utilizado neste trabalho é a aproximação de Carnahan-Starling [50, 51]

$$\chi = \frac{1 - \frac{b}{8}(\rho_A + \rho_B)}{\left[1 - \frac{b}{4}(\rho_A + \rho_B)\right]^3} = \frac{1 - \frac{b}{8}\rho}{\left[1 - \frac{b}{4}\rho\right]^3} = 1 + \frac{5}{64}b\rho. \quad (3.5)$$

Tal escolha foi feita porque essa expressão apresenta a dependência do fator  $\chi$  em função da densidade de massa das componentes da mistura.

### 3.3 Equação de Transporte

Multiplicando a equação (3.3) para um sistema livre de forças externas por uma função arbitrária  $\psi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$  e fazendo a integração em  $d\mathbf{c}_\alpha$ , obtém-se uma equação de variação da grandeza  $\psi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$

$$\frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} [(\phi_\alpha^K)_i + (\phi_\alpha^{P_1}) + (\phi_\alpha^{P_2})_i + (\varphi_\alpha^{P_1})_i + (\varphi_\alpha^{P_2})_i] = P_\alpha^K + P_\alpha^P + P_\alpha^K + P_\alpha^P. \quad (3.6)$$

A equação (3.6) é conhecida na literatura como equação de transferência, sendo que  $\Psi_\alpha$  é dependente das funções invariantes para o constituinte  $\alpha$  e  $(\phi_\alpha^K)_i$  é a densidade de fluxo cinético que aparece devido ao fluxo de moléculas. Suas expressões são dadas por

$$\Psi_\alpha = \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (\phi_\alpha^K)_i = \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.7)$$

Os termos  $(\phi_\alpha^{P_1})_i$ ,  $(\phi_\alpha^{P_2})_i$ ,  $(\varphi_\alpha^{P_1})_i$  e  $(\varphi_\alpha^{P_2})_i$ , referem-se às densidades de fluxos potenciais devido à transferência colisional, sendo que os dois primeiros estão conectados às colisões elásticas e os dois últimos às colisões inelásticas. Os termos de densidades de fluxos potenciais são escritos da seguinte forma

$$(\phi_\alpha^{P_1})_i = \frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \chi(\psi'_\alpha - \psi_\alpha) k_i^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.8)$$

$$(\phi_\alpha^{P_2})_i = \frac{d^2}{4} \sum_{\beta=A}^B \int \chi(\psi'_\alpha - \psi_\alpha) \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \ln \frac{f_\alpha}{f_\beta} \right) k_i^{\beta\alpha} k_j^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.9)$$

$$(\varphi_\alpha^{P_1})_i = -\frac{d}{4} \int \chi(\psi_\alpha - \psi_{\alpha_1}) (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^*, \quad (3.10)$$

$$(\varphi_\alpha^{P_2})_i = \frac{d^2}{8} \int \chi(\psi_\alpha - \psi_{\alpha_1}) \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{f_\gamma}{f_{\gamma_1}} \right) - f_\alpha f_{\alpha_1} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \ln \frac{f_\alpha}{f_{\alpha_1}} \right) \right] k_i^{\alpha\alpha_1} k_j^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^*. \quad (3.11)$$

Os termos  $P_\alpha^K$  e  $P_\alpha^K$  são termos de produção cinética que surgem devido às colisões elásticas e inelásticas, respectivamente, enquanto  $P_\alpha^P$  e  $P_\alpha^P$  são termos correspondentes à produção potencial, isto é, estão relacionados a gradientes de velocidade, densidade do número de partículas e temperatura. Para um gás rarefeito existem somente os termos de produção cinética. As expressões para os termos de produção são

$$P_\alpha^K = \sum_{\beta=A}^B \int \chi(\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad P_\alpha^K = \frac{1}{2} \int \chi(\psi_\alpha + \psi_{\alpha_1}) (f_\gamma f_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^*, \quad (3.12)$$



$$P_\alpha^P = \frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \chi(\psi'_\alpha - \psi_\alpha) \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_\alpha}{f_\beta} \right) k_i^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.13)$$

$$P_\alpha^P = \frac{d}{4} \int \chi(\psi_\alpha + \psi_{\alpha_1}) \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_{\gamma_1}}{f_\gamma} \right) + f_\alpha f_{\alpha_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_{\alpha_1}}{f_\alpha} \right) \right] k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^*. \quad (3.14)$$

Nas equações acima foram introduzidas as seguintes abreviações

$$d\Gamma_{\beta\alpha} = d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha, \quad d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* = \sigma_\alpha^*(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.15)$$

Além disso, para obter a equação (3.6) foi utilizada a metodologia empregada no trabalho de Kremer e Rosa Junior [42], em que todos os gradientes de  $\chi$  são transformados em gradientes de integrais que posteriormente são definidos como fluxos de gradientes. O procedimento matemático utilizado nessas transformações é representado a seguir

$$\begin{aligned} \frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \psi_\alpha \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f'_\beta f'_\alpha + f_\beta f_\alpha) k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\beta=A}^B \int \frac{d}{2} \psi_\alpha \chi (f'_\beta f'_\alpha + f_\beta f_\alpha) k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha} \\ &- \frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} \chi (f'_\beta f'_\alpha + f_\beta f_\alpha) k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha} - \frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \psi_\alpha \chi \left[ f'_\beta \frac{\partial f'_\alpha}{\partial x_i} + f'_\alpha \frac{\partial f'_\beta}{\partial x_i} \right. \\ &\quad \left. + f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} \right] k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$f_\beta \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} - f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} = f_\alpha f_\beta \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \ln \frac{f_\alpha}{f_\beta} \right], \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} -\frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \psi_\alpha \chi (f'_\beta f'_\alpha + f_\beta f_\alpha) k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha} &= -\frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \psi'_\alpha \chi f_\beta f_\alpha k_i^{\alpha\beta'} d\Gamma'_{\beta\alpha} \\ -\frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \psi_\alpha \chi f_\beta f_\alpha k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha} &= \frac{d}{2} \sum_{\beta=A}^B \int \chi (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\beta f_\alpha k_i^{\alpha\beta} d\Gamma_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

sendo que na obtenção dessas equações são válidas as seguintes relações matemáticas, provenientes das propriedades de simetria das colisões elásticas

$$k_i^{\alpha\beta'} = -k_i^{\alpha\beta}, \quad d\Gamma'_{\beta\alpha} = d\Gamma_{\beta\alpha}. \quad (3.19)$$

Em relação as transformações matemáticas empregadas nas integrais de colisões reativas, são válidas as seguintes propriedades

$$\begin{aligned}
\frac{d}{2} \int \psi_\alpha \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* &= \frac{\partial}{\partial x_i} \int \frac{d}{2} \psi_\alpha \chi (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* \\
&\quad - \frac{d}{2} \int \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* - \frac{d}{2} \int \psi_\alpha \chi \left[ f_\gamma \frac{\partial f_{\gamma_1}}{\partial x_i} + f_{\gamma_1} \frac{\partial f_\gamma}{\partial x_i} \right. \\
&\quad \left. f_\alpha \frac{\partial f_{\alpha_1}}{\partial x_i} + f_{\alpha_1} \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} \right] k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^*, \tag{3.20}
\end{aligned}$$

$$f_{\gamma_1} \frac{\partial f_\gamma}{\partial x_i} - f_\gamma \frac{\partial f_{\gamma_1}}{\partial x_i} = f_\gamma f_{\gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \ln \frac{f_\gamma}{f_{\gamma_1}} \right], \quad f_{\alpha_1} \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} - f_\alpha \frac{\partial f_{\alpha_1}}{\partial x_i} = f_\alpha f_{\alpha_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \ln \frac{f_\alpha}{f_{\alpha_1}} \right], \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{d}{2} \int \chi \psi_\alpha (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* &= -\frac{d}{2} \int \frac{1}{2} \chi \psi_\alpha (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* \\
-\frac{d}{2} \int \frac{1}{2} \chi \psi_{\alpha_1} (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha_1\alpha} d\Gamma_{\alpha_1\alpha}^* &= -\frac{d}{4} \int [\chi(\psi_\alpha - \psi_{\alpha_1})] (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) k_i^{\alpha\alpha_1} d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^*, \tag{3.22}
\end{aligned}$$

onde as propriedades de simetria das colisões reativas

$$k_i^\alpha = k_i^{\alpha\alpha_1} = -k_i^{\alpha_1\alpha}, \quad d\Gamma_\alpha^* = d\Gamma_{\alpha\alpha_1}^* = d\Gamma_{\alpha_1\alpha}^*, \tag{3.23}$$

são verificadas.

Neste trabalho, os termos referentes aos produtos de gradientes e aos gradientes de segunda ordem foram desprezados, pois as equações constitutivas de terceira ordem - aproximação de Burnett - não são consideradas.

### 3.4 Equações de Balanço

As equações dos campos termodinâmicos densidade de partícula  $n_\alpha$ , velocidade  $v_i$  e temperatura  $T$ , chamadas de equações hidrodinâmicas ou de balanço, são obtidas quando se substitui  $\psi_\alpha$  pelos invariantes de soma: massa, momento linear e energia.

**Balanço de Densidade do Número de Partículas:** Substituindo-se em (3.6)  $\psi_\alpha = 1$ , encontra-se a equação de balanço de densidade do número de partículas do constituinte  $\alpha$

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} [n_\alpha v_i + (J_\alpha^K)_i] = P_\alpha^K + P_\alpha^P \equiv \tau_\alpha \tag{3.24}$$

em que o fluxo de difusão  $(J_\alpha^K)_i$ , o termo de produção cinética  $P_\alpha^K$  e o termo de produção potencial  $P_\alpha^P$  são dados por

$$(J_\alpha^K)_i = \int \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad P_\alpha^K = \int \chi (f_\gamma f_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) d\Gamma_\alpha^*, \tag{3.25}$$

$$P_\alpha^P = \frac{d}{2} \int \chi \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_{\gamma_1}}{f_\gamma} \right) + f_\alpha f_{\alpha_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_{\alpha_1}}{f_\alpha} \right) \right] k_i^\alpha d\Gamma_\alpha^*. \quad (3.26)$$

Além disso, as equações constitutivas da densidade do número de partículas  $n_\alpha$ , da velocidade hidrodinâmica do gás  $v_i$ , da velocidade de difusão  $u_i^\alpha$  do constituinte  $\alpha$  e da velocidade peculiar de cada molécula  $\xi_i^\alpha$  são dadas, respectivamente, por

$$n_\alpha = \int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad v_i = \frac{1}{n} \sum_{\alpha=A}^B \int c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.27)$$

$$u_i^\alpha = \frac{1}{n_\alpha} (J_\alpha^K)_i, \quad \xi_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i. \quad (3.28)$$

É importante ressaltar que os termos de produção expressos em (3.25)<sub>b</sub> e (3.26) estão relacionados às colisões inelásticas, sendo que a soma dos dois termos de produção é proporcional à taxa de reação  $\tau_\alpha$  do constituinte  $\alpha$ , conforme (3.24).

A equação de balanço da densidade do número total de partículas da mistura é obtida somando-se a equação (3.24) para os constituintes  $\alpha = A, B$ ,

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.29)$$

onde as seguintes relações são utilizadas

$$\sum_{\alpha=A}^B P_\alpha^K = \sum_{\alpha=A}^B P_\alpha^P = 0, \quad \sum_{\alpha=A}^B (J_\alpha^K)_i = 0. \quad (3.30)$$

Comparando (3.28)<sub>a</sub> e (3.30)<sub>b</sub> fica evidenciado o fato de que num sistema gasoso binário existe apenas uma velocidade de difusão linearmente independente. A equação de balanço da densidade do número total de partículas da mistura (3.29) não apresenta termo de produção. Isso ocorre porque nas colisões em que as moléculas  $A$  são destruídas, as moléculas  $B$  são criadas, e vice-versa, não havendo alteração de número total de partículas da mistura.

Utilizando a equação (3.29) e a relação

$$\rho = m \sum_{\alpha=A}^B \int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = mn, \quad (3.31)$$

obtem-se a equação de balanço da densidade de massa da mistura

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0. \quad (3.32)$$

**Balanço da Densidade de Momento Linear:** Substituindo-se  $\psi_\alpha$  por  $mc_i^\alpha$  em (3.6) e somando-se a equação resultante para os constituintes  $A$  e  $B$ , chega-se à equação para a densidade de momento linear da mistura

$$mn \left( \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( p_{ij}^K + p_{ij}^{P_1} + p_{ij}^{P_2} + \mathbf{p}_{ij}^{P_1} + \mathbf{p}_{ij}^{P_2} \right) = 0, \quad (3.33)$$

sendo o tensor pressão cinética  $p_{ij}^K$  e os tensores pressões potenciais  $p_{ij}^{P_1}$ ,  $p_{ij}^{P_2}$ ,  $\mathbf{p}_{ij}^{P_1}$  e  $\mathbf{p}_{ij}^{P_2}$  do sistema definidos pelas equações

$$p_{ij}^K = \sum_{\alpha=A}^B \int m \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad p_{ij}^{P_1} = \frac{d}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\beta=A}^B \int \chi m (\xi_i^{\alpha'} - \xi_i^\alpha) k_j^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.34)$$

$$p_{ij}^{P_2} = \frac{d^2}{4} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\beta=A}^B \int \chi m (\xi_i^{\alpha'} - \xi_i^\alpha) \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \ln \frac{f_\alpha}{f_\beta} \right) k_j^{\beta\alpha} k_k^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{p}_{ij}^{P_1} = -\frac{d}{4} \int \chi m (\xi_i^A - \xi_i^{A_1} - \xi_i^B + \xi_i^{B_1}) (f_B f_{B_1} + f_A f_{A_1}) k_j^A d\Gamma_A^*, \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{ij}^{P_2} = & \frac{d^2}{8} \int \chi m (\xi_i^A - \xi_i^{A_1} - \xi_i^B - \xi_i^{B_1}) \left[ f_B f_{B_1} \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \ln \frac{f_B}{f_{B_1}} \right) \right. \\ & \left. - f_A f_{A_1} \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \ln \frac{f_A}{f_{A_1}} \right) \right] k_j^A k_k^A d\Gamma_A^*. \end{aligned} \quad (3.37)$$

**Balço de Densidade de Energia:** Substituindo-se  $\psi_\alpha$  por  $\frac{1}{2}mc_\alpha^2 + \epsilon_\alpha$  na equação (3.6) e somando-se a equação resultante para os constituintes  $A$  e  $B$ , obtém-se a equação de balanço de densidade de energia da mistura

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{3}{2}nkT + n_A\epsilon_A + n_B\epsilon_B + \frac{1}{2}\rho v^2 \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ q_i^K + q_i^{P_1} + q_i^{P_2} + \mathbf{q}_i^{P_1} + \mathbf{q}_i^{P_2} + \frac{1}{m}[\epsilon_A(J_A^K)_i \right. \\ \left. + \epsilon_B(J_B^K)_i] + \left[ \frac{3}{2}nkT + n_A\epsilon_A + n_B\epsilon_B + \frac{1}{2}\rho v^2 \right] v_i + [p_{ij}^K + p_{ij}^{P_1} + p_{ij}^{P_2} + \mathbf{p}_{ij}^{P_1} \right. \\ \left. + \mathbf{p}_{ij}^{P_2}] v_j \right\} = 0, \end{aligned} \quad (3.38)$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}nkT &= \sum_{\alpha=A}^B \int \frac{m}{2} \xi_\alpha^2 f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad q_i^K = \sum_{\alpha=A}^B \int \frac{m}{2} \xi_\alpha^2 \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \\ q_i^{P_1} &= \frac{d}{2} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\beta=A}^B \int \chi \frac{m}{2} (\xi_\alpha'^2 - \xi_\alpha^2) k_i^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$q_i^{P_2} = \frac{d^2}{4} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\beta=A}^B \int \chi \frac{m}{2} (\xi_\alpha'^2 - \xi_\alpha^2) \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \ln \frac{f_\alpha}{f_\beta} \right) k_i^{\beta\alpha} k_j^{\beta\alpha} f_\alpha f_\beta d\Gamma_{\beta\alpha}, \quad (3.40)$$

$$\mathbf{q}_i^{P_1} = -\frac{d}{4} \int \chi m (\xi_A^2 - \xi_{A_1}^2 - \xi_B^2 - \xi_{B_1}^2) (f_B f_{B_1} + f_A f_{A_1}) k_i^A d\Gamma_A^*, \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_i^{P_2} = \frac{d^2}{8} \int \chi m (\xi_A^2 - \xi_{A_1}^2 - \xi_B^2 + \xi_{B_1}^2) & \left[ f_B f_{B_1} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \ln \frac{f_B}{f_{B_1}} \right) \right. \\ & \left. - f_A f_{A_1} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \ln \frac{f_A}{f_{A_1}} \right) \right] k_i^A k_j^A d\Gamma_A^*. \end{aligned} \quad (3.42)$$

O termo  $q_i^K$  é conhecido como vetor fluxo cinético de calor, enquanto que os termos  $q_i^{P_1}$ ,  $q_i^{P_2}$ ,  $\mathbf{q}_i^{P_1}$  e  $\mathbf{q}_i^{P_2}$  são os vetores fluxos potenciais de calor.

Os vetores fluxos potenciais de calor  $\mathbf{q}_i^{P_1}$  e  $\mathbf{q}_i^{P_2}$  desaparecem para misturas inertes.

A equação de balanço da temperatura da mistura é obtida eliminando-se as derivadas temporais de  $n_\alpha$  e  $v_i$  de (3.38). Para isso, são utilizadas as equações (3.24) e (3.33), respectivamente, que conduzem à

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} nk \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( q_i^K + q_i^{P_1} + q_i^{P_2} + \mathbf{q}_i^{P_1} + \mathbf{q}_i^{P_2} \right) + \left[ p_{ij}^K + p_{ij}^{P_1} + p_{ij}^{P_2} + \mathbf{p}_{ij}^{P_1} \right. \\ \left. + \mathbf{p}_{ij}^{P_2} \right] \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = - \sum_{\alpha=A}^B \epsilon_\alpha \left( P_\alpha^K + P_\alpha^P \right) = \frac{E}{2} \left( P_A^K + P_A^P \right). \end{aligned} \quad (3.43)$$

A equação (3.43) apresenta um termo de produção cinética e outro de produção potencial, e é uma consequência direta de que a energia translacional não é uma quantidade que se conserva em um sistema quimicamente reativo.

As equações (3.29), (3.33) e (3.43) constituem o conjunto de equações de evolução macroscópicas para os campos de densidade do número de moléculas total, de velocidade do gás e da temperatura. Tais equações diferem das equações hidrodinâmicas usuais de um sistema inerte [2, 3] pela presença dos termos reativos.

### 3.5 Equações Constitutivas para a Solução de Ordem zero da Função de Distribuição

Uma vez que há um sistema de equações para a densidade total do número de partículas, velocidade e temperatura da mistura, é possível determinar as equações constitutivas para as densidades de fluxos e para os termos de produção que aparecem nas equações de balanço. Nesta seção, tais equações que são chamadas de equações

constitutivas, são obtidas utilizando a função de distribuição Maxwelliana, ou seja, a aproximação de ordem zero.

Como neste trabalho considera-se que o sistema encontra-se no estágio final das reações químicas, isto é, próximo ao estado de equilíbrio, a afinidade química,  $\mathcal{A}$ , é uma força termodinâmica, cujo módulo possui um valor pequeno.

Pode-se escrever, então, a densidade do número de partículas, a temperatura da mistura e a afinidade química como

$$n_\alpha = n_\alpha^{eq}(1 + \Delta_{n_\alpha}) \quad T = T_{eq}(1 + \Delta_T), \quad \mathcal{A} = 2kT_{eq} \left( \Delta_{n_A} - \Delta_{n_B} - \frac{Q_R^*}{2} \Delta_T \right), \quad (3.44)$$

onde  $\Delta_{n_\alpha}$  e  $\Delta_T$  grandezas adimensionais e representam pequenos desvios do equilíbrio químico e a terceira equação provém da manipulação matemática de (2.11).

Para determinar os desvios do equilíbrio químico são necessárias mais duas equações, que são obtidas pela imposição de que a densidade do número de partículas e da energia total da mistura são quantidades que se conservam

$$n_A + n_B = n_A^{eq} + n_B^{eq}, \quad \frac{3}{2}(n_A + n_B)kT + \epsilon_A n_A + \epsilon_B n_B = \frac{3}{2}(n_A^{eq} + n_B^{eq})kT_{eq} + \epsilon_A n_A^{eq} + \epsilon_B n_B^{eq}. \quad (3.45)$$

O sistema de equações (3.44) e (3.45) tem como solução

$$\Delta_{n_A} = \frac{3x_B}{6 + x_A x_B Q_R^{*2}} \mathcal{A}^* \approx \frac{x_B}{2} \mathcal{A}^*, \quad \Delta_{n_B} = -\frac{3x_A}{6 + x_A x_B Q_R^{*2}} \mathcal{A}^* \approx -\frac{x_A}{2} \mathcal{A}^*, \quad (3.46)$$

$$\Delta_T = -\frac{x_A x_B Q_R^*}{6 + x_A x_B Q_R^{*2}} \mathcal{A}^* \approx -\frac{x_A x_B Q_R^*}{6} \mathcal{A}^*. \quad (3.47)$$

Nessas equações é considerada a aproximação  $|Q_R^*| \ll 1$ ,  $\mathcal{A}^* = \mathcal{A}/kT$  e  $x_\alpha$  representa a fração molar do constituinte  $\alpha$  no equilíbrio

$$x_\alpha = \frac{n_\alpha^{eq}}{n_A^{eq} + n_B^{eq}}. \quad (3.48)$$

A análise das equações (3.46) e (3.47) conduz a algumas conclusões interessantes. Primeiramente, se desprezarmos  $Q_R^*$ ,  $\Delta_T = 0$  e a temperatura é a do equilíbrio químico. Se a afinidade é positiva ( $\mathcal{A} > 0$ ) a reação espontânea é a direta e se  $Q_R^* < 0$ , a temperatura da mistura é maior do que no equilíbrio ( $T > T_{eq}$ ) e o calor será absorvido pela reação química fazendo a temperatura decrescer. Ou seja, a reação é endotérmica. Enquanto que se  $Q_R^* > 0$ , a temperatura da mistura é menor do que no equilíbrio ( $T < T_{eq}$ ) e o calor é liberado pela reação química fazendo a temperatura do sistema aumentar, ou seja, a reação é exotérmica. Tais conclusões são conseqüências de um princípio mais geral chamado Princípio de Le Chatelier [34],

que estabelece: qualquer variação no estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema, resulta numa compensação do próprio sistema que produz uma variação na direção oposta induzindo o retorno ao equilíbrio.

A partir das equações (3.38) e (3.39), pode-se escrever a função de distribuição Maxwelliana como

$$f_{\alpha}^M = f_{\alpha}^{eq} \left\{ 1 - \left[ \frac{\nu_{\alpha}(1 - x_{\alpha})}{2} \right] \mathcal{A}^{\star} \right\}, \quad (3.49)$$

onde

$$f_{\alpha}^{eq} = n_{\alpha}^{eq} \left( \frac{m}{2\pi k T_{eq}} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\xi_{\alpha}^2}{2kT_{eq}}}, \quad (3.50)$$

é a função de distribuição no equilíbrio.

A equação (3.49) indica que quando a afinidade é zero, isto é, o sistema está no estado de equilíbrio químico, a função de distribuição Maxwelliana é igual a função de distribuição no equilíbrio.

Os resultados mostrados a seguir e nos capítulos 4, 5 e 6 são obtidos quando a influência do calor de reação sobre os coeficientes normais de restituição das colisões reativas é desprezado, isto é, é utilizada a aproximação de ordem zero para os coeficientes normais de restituição  $e_A$  e  $e_B$ , ou seja,  $e_A = e_B \approx 1$ . Esta análise pode ser realizada quando  $|Q_R| \ll \varepsilon$ , pois de acordo com (2.37)<sub>a</sub> há um vínculo entre a energia de ativação da reação e a energia translacional relativa inicial das moléculas que participam da reação.

Inserindo a função de distribuição Maxwelliana (3.49) nas expressões (3.25), (3.26) e fazendo posteriormente a integração, obtêm-se

$$(J_{\alpha}^K)_i = 0, \quad P_{\alpha}^K = \nu_{\alpha} 4\chi n_A^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^{\star}} \mathcal{A}^{\star}, \quad P_{\alpha}^P = 0. \quad (3.51)$$

A fim de simplificar a representação, serão utilizadas as notações  $T$  e  $n_{\alpha}$  para a temperatura e a densidade do número de partículas  $\alpha$  no equilíbrio, respectivamente. As equações (3.51) são encontradas através do uso da tabela de integrais apresentadas no Apêndice A. É importante destacar que as equações constitutivas para o fluxo de difusão  $(J_{\alpha}^K)_i$  e para o termo de produção cinética  $(P_{\alpha}^K)$  mudam quando é utilizada a parte fora do equilíbrio da função distribuição. Como não há interesse neste trabalho em gradientes de segunda e mais altas ordens, o termo de produção potencial não sofre essa alteração.

Seguindo a mesma metodologia empregada na obtenção das equações (3.51), a inserção da função de distribuição Maxwelliana (3.49) nas expressões para os tensores pressões cinética e potenciais (3.34) a (3.37) e a subsequente integração das equações resultantes conduz aos seguintes resultados

$$p_{ij}^K = \rho \frac{k}{m} T \delta_{ij}, \quad p_{ij}^{P_1} = \rho \frac{k}{m} T \chi b \rho \delta_{ij}, \quad (3.52)$$

$$p_{ij}^{P_2} = -\frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left( \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} + \frac{6}{5} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \right), \quad (3.53)$$

$$\mathbf{p}_{ij}^{P_1} = \frac{2}{3} \frac{\rho}{m} kT (\chi b \rho) x_A^2 \left( 1 - \frac{\mathcal{A}^*}{2} \right) \delta_{ij} \left[ \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} (3 - 2\varepsilon^*) + 6 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right], \quad (3.54)$$

$$\mathbf{p}_{ij}^{P_2} = -\frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*} \left( \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} + \frac{6}{5} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \right), \quad (3.55)$$

sendo

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \delta_{ij}, \quad (3.56)$$

a parte simétrica e do traço do gradiente de velocidade. As expressões para o tensor pressão cinética  $p_{ij}^K$  e para o tensor pressão potencial  $p_{ij}^{P_1}$  indicam a pressão de uma mistura de gás rarefeito com a correção válida para um gás moderadamente denso. A expressão para o tensor pressão potencial  $p_{ij}^{P_2}$  fornecem a contribuição aos coeficientes de viscosidade volumétrica e de cisalhamento para uma mistura de gás moderadamente denso. Os tensores pressão potencial  $\mathbf{p}_{ij}^{P_1}$  e  $\mathbf{p}_{ij}^{P_2}$  são termos que relacionam as contribuições para a pressão, viscosidade química e para as viscosidades volumétrica e de cisalhamento, respectivamente, devido as reações químicas para uma mistura de gás moderadamente denso. Como a teoria proposta é linear, não há mudança nas equações constitutivas para  $p_{ij}^{P_2}$  e  $\mathbf{p}_{ij}^{P_2}$  quando se considera a parte fora do equilíbrio da função de distribuição.

Da mesma forma, a inserção da função de distribuição Maxwelliana (3.49) nas expressões para o vetores fluxos cinético e potenciais de calor, dados por (3.39) a (3.42), e a subsequente integração conduz aos seguintes resultados

$$q_i^K = q_i^{P_1} = \mathbf{q}_i^{P_1} = 0, \quad q_i^{P_2} = -\frac{3k}{m} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3.57)$$

$$\mathbf{q}_i^{P_2} = -\frac{3k}{m} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (3.58)$$

Os vetores fluxos cinético e potenciais de calor  $q_i^K$ ,  $q_i^{P_1}$  e  $\mathbf{q}_i^{P_1}$  desaparecem nesta aproximação. A expressão para o vetor fluxo potencial de calor  $q_i^{P_2}$  fornece a contribuição ao coeficiente de condutividade térmica de uma mistura de gases moderadamente denso, enquanto que  $\mathbf{q}_i^{P_2}$  está relacionado à contribuição da reação química a esse coeficiente. Aqui, também, a parte fora do equilíbrio da função de distribuição não contribui nos vetores fluxos de calor  $q_i^{P_2}$  e  $\mathbf{q}_i^{P_2}$  porque a teoria proposta é linear.



## Capítulo 4

# Método de Chapman-Enskog para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas

Neste capítulo será apresentada a técnica de solução para a equação de Enskog, envolvendo misturas gasosas, conhecida como método de Chapman-Enskog.

A idéia básica do método de Chapman-Enskog [2, 3] é escrever a função de distribuição das velocidades como um série infinita

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)} + f_\alpha^{(2)} + \dots \quad (4.1)$$

onde as expressões  $f_\alpha^{(0)}$ ,  $f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)}$ ,  $f_\alpha^{(0)} + f_\alpha^{(1)} + f_\alpha^{(2)}$ , ... são aproximações sucessivas para a função de distribuição  $f_\alpha$ .

### 4.1 Processos Rápidos

Os processos reativos para gases densos, considerados neste trabalho estão próximos ao estado de equilíbrio químico, ou seja, os processos reativos são rápidos e as colisões reativas são tão freqüentes quanto as colisões elásticas. Conseqüentemente para obter informações sobre a interação gás-reação química numa teoria linear é necessário conhecer apenas a segunda aproximação da função distribuição. Portanto,

$$f_\alpha = f_\alpha^M + f_\alpha^{eq} \phi_\alpha = f_\alpha^{eq} \left\{ 1 - \frac{\nu_\alpha(1 - x_\alpha)}{2} \mathcal{A}^* + \phi_\alpha \right\} \quad (4.2)$$

onde a perturbação  $\phi_\alpha$  em (4.2) está relacionada à primeira aproximação da função de distribuição,  $f_\alpha^{(0)}$ . Admite-se, evidentemente, que as funções  $f_\alpha^{(n)}$  são uniformemente convergentes.

Como  $\phi_\alpha$  é uma função linear das primeiras derivadas de  $\rho$ ,  $v_i$  e  $T$ , neste método o desvio  $\phi_\alpha$  é determinado a partir da equação de Enskog na ausência de forças externas

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} \\
&= \sum_{\beta=A}^B \chi \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta + \chi \int (f_\gamma f_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) \sigma_\alpha^*(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} \\
&+ d \sum_{\beta=A}^B \int \left\{ \chi \left[ f'_\alpha \frac{\partial f'_\beta}{\partial x_i} + f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f'_\alpha f'_\beta + f_\alpha f_\beta) \right\} k_i^{\beta\alpha} d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta \\
&+ d \int \left\{ \chi \left[ f_\gamma \frac{\partial f_{\gamma_1}}{\partial x_i} + f_\alpha \frac{\partial f_{\alpha_1}}{\partial x_i} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) \right\} k_i^\alpha \sigma_\alpha^*(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1}. \quad (4.3)
\end{aligned}$$

A substituição da equação (4.2) no lado esquerdo da equação (4.3), desprezando-se os termos envolvendo  $\phi_\alpha$  conduz a

$$\begin{aligned}
& f_\alpha^{eq} \left\{ \frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial t} - \left( \frac{3}{2} - \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m}{kT} \xi_i^\alpha \frac{\partial v_i}{\partial t} \right. \\
& \left. + (\xi_i^\alpha + v_i) \left[ \frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} - \left( \frac{3}{2} - \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} \xi_i^\alpha \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \right\}. \quad (4.4)
\end{aligned}$$

No equilíbrio as funções de distribuições para as colisões elásticas estão relacionadas da seguinte forma

$$f_\alpha^{eq} f_\beta^{eq} = f_\alpha^{eq'} f_\beta^{eq'}, \quad (4.5)$$

sendo que a substituição dessa relação e o fato da teoria proposta ser linear permite escrever o primeiro termo do lado direito da equação (4.3) como

$$\begin{aligned}
& \sum_{\beta=A}^B \chi \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta = \\
& \sum_{\beta=A}^B \chi \int f_\alpha f_\beta (\phi'_\alpha + \phi'_\beta - \phi_\alpha - \phi_\beta) d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta. \quad (4.6)
\end{aligned}$$

Através das equações (2.10) e (2.25)<sub>b</sub> encontra-se uma expressão que relaciona as funções de distribuição pré e pós-colisionais no equilíbrio a  $Q_R$ , onde

$$\frac{f_B^{eq} f_{B_1}^{eq}}{f_A^{eq} f_{A_1}^{eq}} = \left( \frac{n_B^{eq}}{n_A^{eq}} \right)^2 e^{-Q_R^*}. \quad (4.7)$$

A relação entre as funções distribuições maxwellianas  $f_A^M$ ,  $f_{A_1}^M$ ,  $f_B^M$ ,  $f_{B_1}^M$  e a afinidade  $\mathcal{A}$ , conforme Alves [52] é dada por

$$\frac{f_B^M f_{B_1}^M}{f_A^M f_{A_1}^M} = e^{-\mathcal{A}^*}. \quad (4.8)$$

Como  $\mathcal{A}^* \ll 1$ , pois os processos reativos estão próximos ao estado de equilíbrio químico, vale a aproximação

$$e^{-\mathcal{A}^*} \approx 1 - \mathcal{A}^*. \quad (4.9)$$

No estado de equilíbrio químico, a afinidade é zero e a relação (4.8) torna-se

$$f_B^{eq} f_{B_1}^{eq} = f_A^{eq} f_{A_1}^{eq}. \quad (4.10)$$

Com essas identificações é possível analisar o segundo termo do lado direito da equação (4.3), que após as substituições necessárias e a eliminação dos termos que apresentam produtos dos desvios ao estado de equilíbrio químico, fica expresso da seguinte forma

$$\begin{aligned} \chi \int (f_\gamma f_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) \sigma_\alpha^* (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} = & -\chi \mathcal{A}^* \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \sigma_\alpha^* (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} \\ & + \chi \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} (\phi_\gamma + \phi_{\gamma_1} - \phi_\alpha - \phi_{\alpha_1}) \sigma_\alpha^* (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

O terceiro termo da equação (4.3) envolve derivadas espaciais, portanto desprezam-se todos os termos envolvendo  $\phi_\alpha$  quando neles é substituída a equação (4.2). Após a substituição de  $f_\alpha^{eq}$  com posterior integração em  $\mathbf{k}_{\beta\alpha}$  e  $\mathbf{c}_\beta$  obtém-se

$$\begin{aligned} d \sum_{\beta=A}^B \int \left\{ \chi \left[ f'_\alpha \frac{\partial f'_\beta}{\partial x_i} + f_\alpha \frac{\partial f_\beta}{\partial x_i} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f'_\alpha f'_\beta + f_\alpha f_\beta) \right\} k_i^{\beta\alpha} d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta = \\ -f_\alpha^{eq} \sum_{\beta=A}^B \chi b \rho_\beta \left\{ \frac{2m}{5kT} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{3}{5} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha + \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right. \\ \left. + \frac{\partial \ln \chi \rho_\beta^2 T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha \right\}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Por sua vez, o quarto termo da equação (4.3) que se refere às colisões reativas, após substituição de (4.2), desprezando-se os termos envolvendo  $\phi_\alpha$  e considerando (3.15)<sub>b</sub> fica escrito como

$$\begin{aligned} d \int \left\{ \chi \left[ f_\gamma \frac{\partial f_{\gamma_1}}{\partial x_i} + f_\alpha \frac{\partial f_{\alpha_1}}{\partial x_i} \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial \chi}{\partial x_i} (f_\gamma f_{\gamma_1} + f_\alpha f_{\alpha_1}) \right\} k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} = d \int \chi f_\alpha^{eq} f_{\alpha_1}^{eq} \times \\ \left\{ \sum_{\gamma=A}^B \left[ \frac{\partial \ln \chi}{\partial x_i} \delta_{\alpha\gamma} + \frac{\partial \ln \rho_\gamma T^2}{\partial x_i} + \left( \frac{m\xi_{\gamma_1}^2}{2kT} - 5 \right) \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} \xi_j^{\gamma_1} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

As manipulações matemáticas descritas em (4.4), (4.6), (4.11), (4.12) e (4.13) permitem que a equação (4.3) seja reescrita da seguinte forma

$$f_\alpha^{eq} \left\{ \frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial t} - \left( \frac{3}{2} - \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{m}{kT} \xi_i^\alpha \frac{\partial v_i}{\partial t} \right.$$

$$\begin{aligned}
& + (\xi_i^\alpha + v_i) \left[ \frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} - \left( \frac{3}{2} - \frac{m \xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} \xi_i^\alpha \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \Big\} = \\
& \sum_{\beta=A}^B \chi \int f_\alpha^{eq} f_\beta^{eq} (\phi'_\alpha + \phi'_\beta - \phi_\alpha - \phi_\beta) \frac{d\Gamma_{\beta\alpha}}{d\mathbf{c}_\alpha} + \chi \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} (\phi_\gamma + \phi_{\gamma_1} - \phi_\alpha - \phi_{\alpha_1}) \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \\
& - f_\alpha^{eq} \sum_{\beta=A}^B \chi b \rho_\beta \left\{ \frac{2m}{5kT} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{3}{5} \left( \frac{m \xi_\alpha^2}{2kT} + \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha + \left( \frac{m \xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right. \\
& \left. + \frac{\partial \ln \chi \rho_\beta^2 T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha \right\} + d \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \left\{ \frac{\nu_\alpha}{d} \mathcal{A}^* + \sum_{\gamma=A}^B \left[ \frac{\partial \ln \chi}{\partial x_i} \delta_{\alpha\gamma} + \frac{\partial \ln \rho_\gamma T^2}{\partial x_i} \right. \right. \\
& \left. \left. + \left( \frac{m \xi_{\gamma_1}^2}{2kT} - 5 \right) \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} \xi_{j_1}^{\gamma_1} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] k_i^\alpha \right\} \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha}. \tag{4.14}
\end{aligned}$$

No método de Chapman-Enskog as derivadas temporais dos campos densidade do número de partículas  $n_\alpha$ , velocidade  $v_i$  e temperatura  $T$  são eliminadas com o auxílio das equações hidrodinâmicas (3.24), (3.33) e (3.43) que podem ser expressas da forma a seguir

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial n_\alpha v_i}{\partial x_i} = P_\alpha^K + P_\alpha^P, \tag{4.15}$$

$$\rho \left( \frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial p}{\partial x_i} = 0, \tag{4.16}$$

$$3nk \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + p \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = \frac{E}{2} (P_A^K + P_A^P). \tag{4.17}$$

Na prática, as equações (4.15)-(4.17) são obtidas a partir da linearização das equações hidrodinâmicas, o que é equivalente a considerar o valor em equilíbrio dos campos

$$u_i^\alpha = 0, \quad q_i^\alpha = 0, \tag{4.18}$$

$$p_{ij} = \rho \frac{k}{m} T \delta_{ij} \chi_D, \quad \text{com} \quad \chi_D = [1 + \chi b \rho (1 + \chi_{ch})], \quad \text{e}$$

$$\chi_{ch} = x_A^2 \left[ 4e^{-\varepsilon^*} \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} + \left( 2 - \frac{4}{3} \varepsilon^* \right) \text{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right]. \tag{4.19}$$

Neste caso, as equações de balanço tornam-se as equações para uma mistura de fluidos de Euler, na qual não há viscosidade de cisalhamento, viscosidade volumétrica, viscosidade química, condutividade térmica e difusão, ou seja, não ocorrem processos dissipativos.

Após a eliminação das derivadas temporais de  $n_\alpha$ ,  $v_i$  e  $T$  de (4.14) através das equações (4.15) a (4.17) seguido de alguns rearranjos matemáticos, a equação (4.14) é reescrita como

$$\begin{aligned}
& \sum_{\beta=A}^B \int \chi f_\alpha^{eq} f_\beta^{eq} (\phi'_\alpha + \phi'_\beta - \phi_\alpha - \phi_\beta) \frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{c}_\alpha} + \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} (\phi_\gamma + \phi_{\gamma_1} - \phi_\alpha - \phi_{\alpha_1}) \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \\
&= f_\alpha^{eq} \left\{ \frac{m}{kT} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha + \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \left( 1 - \frac{p}{nkT} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{\partial \ln n_\alpha T}{\partial x_i} - \frac{1}{nkT} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) \xi_i^\alpha + \left[ 1 + \frac{x_\alpha E^*}{2} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \right] \frac{P_A^K + P_A^P}{n_\alpha} \right\} \\
&+ f_\alpha^{eq} \sum_{\beta=A}^B \chi b \rho_\beta \left\{ \frac{2m}{5kT} \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \frac{3}{5} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha + \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial \ln \chi \rho_\beta^2 T}{\partial x_i} \xi_i^\alpha \right\} - d \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \left\{ \frac{\nu_\alpha}{d} \mathcal{A}^* + \sum_{\gamma=A}^B \left[ \frac{\partial \ln \chi}{\partial x_i} \delta_{\alpha\gamma} + \frac{\partial \ln \rho_\gamma T^2}{\partial x_i} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left( \frac{m\xi_{\gamma_1}^2}{2kT} - 5 \right) \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \frac{m}{kT} \xi_{j_1}^{\gamma_1} \frac{\partial v_{j_1}}{\partial x_i} \right] k_i^\alpha \right\} \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha}. \tag{4.20}
\end{aligned}$$

A equação (4.20) é uma equação integral linear em  $\phi_\alpha$ : no lado esquerdo encontra-se a função a ser determinada  $\phi_\alpha$ , enquanto que no lado direito estão as forças termodinâmicas responsáveis pelos fenômenos de transporte são: o deviante do gradiente de velocidade ( $\partial v_{<i}/\partial x_{j>}$ ), um tensor de segunda ordem; o traço do gradiente de velocidade ( $\partial v_i/\partial x_i$ ) e a afinidade  $\mathcal{A}^*$ , ambas escalares, onde a afinidade química é a força que está diretamente ligada às reações químicas. As forças termodinâmicas de difusão ( $\frac{\partial x_A}{\partial x_i}$ ) e do gradiente de temperatura ( $\frac{\partial \ln T}{\partial x_i}$ ) estão implícitas nos demais termos que aparecem nesta equação.

A explicitação das forças termodinâmicas gradiente da temperatura e difusão é realizada fazendo as derivações necessárias nos termos expressos nas equações matemáticas (3.5) e (4.19). Os resultados dessas derivações estão relacionados a seguir

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{\partial \ln(n_\alpha T)}{\partial x_i} - \frac{1}{nkT} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right] &= \left[ 1 - \chi_D - \rho \frac{\partial \chi_D}{\partial \rho} \right] \frac{(2x_A - 1)}{x_A x_B} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} + \frac{1}{x_\alpha} \frac{\partial x_\alpha}{\partial x_i} \\
&+ \left[ 1 - T \frac{\partial \chi_D}{\partial T} - \chi_D \right] \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}, \tag{4.21}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln(n)}{\partial x_i} = \frac{(2x_A - 1)}{x_A x_B} \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \tag{4.22}$$

$$\sum_{\beta=A}^B \rho_\beta \frac{\partial \ln(\chi \rho_\beta^2 T)}{\partial x_i} = \rho \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} + \rho \left[ \frac{5b\rho \left( 1 - \frac{b\rho}{10} \right)}{8 \left( 1 - \frac{b\rho}{8} \right) \left( 1 - \frac{b\rho}{4} \right)} + 2 \right] \frac{(2x_A - 1)}{x_B x_A} \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \tag{4.23}$$

$$\sum_{\beta=A}^B \frac{\partial \ln(\chi \rho_\beta T^2)}{\partial x_i} = \left[ \frac{5b\rho \left(1 - \frac{b\rho}{10}\right)}{8 \left(1 - \frac{b\rho}{8}\right) \left(1 - \frac{b\rho}{4}\right)} + 2 \right] \frac{(2x_A - 1)}{x_B x_A} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} + 2 \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}. \quad (4.24)$$

Através das equações (4.21)-(4.24) é possível reescrever a equação (4.20) de tal forma que apareçam explicitamente todas as forças termodinâmicas existentes no sistema gasoso, conforme a seguir

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta=A}^B \int \chi f_\alpha^{eq} f_\beta^{eq} (\phi'_\alpha + \phi'_\beta - \phi_\alpha - \phi_\beta) \frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{c}_\alpha} + \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} (\phi_\gamma + \phi_{\gamma_1} - \phi_\alpha - \phi_{\alpha_1}) \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \\ &= \left[ f_\alpha^{eq} \frac{m}{kT} \left( 1 + \frac{2\chi b\rho}{5} \right) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha - d \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \sum_{\gamma=A}^B \frac{m}{kT} \xi_j^{\gamma_1} k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right] \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} \\ &+ \left[ f_\alpha^{eq} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \left( 1 - \frac{p}{nkT} + \chi b\rho \right) - d \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \sum_{\gamma=A}^B \frac{m}{3kT} \xi_j^{\gamma_1} k_i^\alpha \delta_{ij} \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right] \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \\ &+ \left\{ f_\alpha^{eq} \left[ 1 + \frac{x_\alpha E^*}{2} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \right] \frac{P_\alpha^K}{n_\alpha} - \nu_\alpha \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \mathcal{A}^* \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right\} \\ &+ \left\{ f_\alpha^{eq} \frac{(2x_A - 1)}{x_A x_B} \left[ 1 - \chi_D - \rho \frac{\partial \chi_D}{\partial \rho} + \chi b\rho \left[ 2 + \frac{5b\rho \left(1 - \frac{b\rho}{10}\right)}{8 \left(1 - \frac{b\rho}{8}\right) \left(1 - \frac{b\rho}{4}\right)} \right] \right] \xi_i^\alpha \right. \\ &- \frac{d\chi(2x_A - 1)}{x_A x_B} \left[ 1 + \frac{5b\rho \left(1 - \frac{b\rho}{10}\right)}{8 \left(1 - \frac{b\rho}{8}\right) \left(1 - \frac{b\rho}{4}\right)} \right] \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \left. \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} + f_\alpha^{eq} \frac{\xi_i^\alpha}{x_\alpha} \frac{\partial x_\alpha}{\partial x_i} \\ &+ \left\{ f_\alpha^{eq} \left[ \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \left( 1 + \frac{3\chi b\rho}{5} \right) - T \frac{\partial \chi_D}{\partial T} - \chi b\rho \chi_{ch} \right] \xi_i^\alpha \right. \\ &- d \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \left[ 2 + \left( \frac{m\xi_{\beta_1}^2}{2kT} - 5 \right) \right] k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \left. \right\} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}. \quad (4.25) \end{aligned}$$

O desvio da função distribuição  $\phi_\alpha$  é uma função escalar que contém os termos lineares nas forças termodinâmicas e químicas encontradas no lado direito de (4.25). A solução final dessa equação é uma combinação linear destas forças

$$\begin{aligned} \phi_\alpha &= \left[ a_0^\alpha + a_1^\alpha \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} \right] \mathcal{A}^* + \left[ b_0^\alpha + b_1^\alpha \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} \right] \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{m\xi_i^\alpha \xi_j^\alpha}{kT} c_0^\alpha \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \\ &- \left[ e_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) e_1^\alpha \right] \xi_i^\alpha \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} - \left[ d_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) d_1^\alpha \right] \xi_i^\alpha \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \quad (4.26) \end{aligned}$$

onde

$$S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) = \left( \frac{5}{2} - \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} \right) \quad (4.27)$$

é um polinômio de Sonine [2] de base 3/2 e primeira ordem.

O procedimento padrão [2–4] para solucionar as equações integrais consiste em multiplicar cada equação obtida de (4.25) por um respectivo polinômio na velocidade peculiar  $\xi_i^\alpha$  e então integrar a expressão final na velocidade molecular da partícula  $\alpha$ . No caso de misturas obtém-se um sistema de equações para cada coeficiente, pois há mais de uma equação de Boltzmann envolvida e conseqüentemente mais de uma função desvio  $\phi_\alpha$  a ser determinada.

## 4.2 A Solução de Primeira Ordem

As equações (3.27) e (3.28) que identificam os campos  $n_\alpha$ ,  $v_i$  e  $T$ , juntamente com a definição da função de distribuição no equilíbrio  $f_\alpha^{eq}$  (3.50) possibilitam escrever que

$$\int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \int f_\alpha^{eq} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (4.28)$$

$$\sum_{\alpha=A}^B \int m c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\alpha=A}^B \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha^{eq} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (4.29)$$

$$\sum_{\alpha=A}^B \int \left( \frac{1}{2} m c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\alpha=A}^B \int \left( \frac{1}{2} m c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right) f_\alpha^{eq} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (4.30)$$

Tais equações implicam que as funções de distribuição de ordem superior a zero, ou as perturbações da função de distribuição, devem satisfazer obrigatoriamente a condição

$$\int \psi_\alpha f_\alpha^{eq} \phi_\alpha^{(r)} d\mathbf{c}_\alpha = 0 \quad \forall r > 0, \quad (4.31)$$

para os invariantes de soma

$$\psi_\alpha = m, \quad \sum_{\alpha=A}^B m c_i^\alpha, \quad \sum_{\alpha=A}^B \left( \frac{1}{2} m c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right). \quad (4.32)$$

Assim, o desvio da função de distribuição local  $\phi_\alpha$  deve satisfazer, também, a restrição imposta por (4.31).

Para determinar as equações integrais relativas aos coeficientes  $a_0^\alpha$ ,  $a_1^\alpha$ ,  $b_0^\alpha$ ,  $b_1^\alpha$ ,  $c_0^\alpha$ ,  $d_0^\alpha$ ,  $d_1^\alpha$ ,  $e_0^\alpha$  e  $e_1^\alpha$ , basta substituir (4.26) em (4.25), e igualar os termos de mesma força, seja as de origem termodinâmica ou química. Isto resulta em

$$\sum_{\beta=A}^B I_E \left[ \frac{m \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha}{kT} c_0^\alpha; \frac{m \xi_i^\beta \xi_j^\beta}{kT} c_0^\beta \right] \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} + I_R \left[ \frac{m \xi_i^\gamma \xi_j^\gamma}{kT} c_0^\gamma; \frac{m \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha}{kT} c_0^\alpha \right] \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} =$$

$$\left[ f_\alpha^{eq} \frac{m}{kT} \left( 1 + \frac{2\chi b\rho}{5} \right) \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha - d\chi \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \sum_{\gamma=A}^B \frac{m}{kT} \xi_j^{\gamma_1} k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right] \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}}, \quad (4.33)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=A}^B I_E \left[ b_0^\alpha + \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} b_1^\alpha; b_0^\beta + \frac{m\xi_\beta^2}{kT} b_1^\beta \right] \frac{\partial v_r}{\partial x_r} + I_R \left[ b_0^\gamma + \frac{m\xi_\gamma^2}{kT} b_1^\gamma; b_0^\alpha + \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} b_1^\alpha \right] \frac{\partial v_r}{\partial x_r} = \\ \left[ f_\alpha^{eq} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \left( 1 - \frac{p}{nkT} + \chi b\rho \right) - d\chi \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \sum_{\gamma=A}^B \frac{m}{3kT} \xi_j^{\gamma_1} k_i^\alpha \delta_{ij} \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right] \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

$$\sum_{\beta=A}^B I_E \left[ a_0^\alpha + \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} a_1^\alpha; a_0^\beta + \frac{m\xi_\beta^2}{kT} a_1^\beta \right] \mathcal{A}^* + I_R \left[ a_0^\gamma + \frac{m\xi_\gamma^2}{kT} a_1^\gamma; a_0^\alpha + \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} a_1^\alpha \right] \mathcal{A}^* =$$

$$\left\{ f_\alpha^{eq} \left[ 1 + \frac{x_\alpha E^*}{2} \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{3kT} - 1 \right) \right] \frac{P_A^K}{n_\alpha} - \nu_\alpha \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \mathcal{A}^* \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right\}, \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=A}^B I_E \left[ -(d_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) d_1^\alpha) \xi_i^\alpha; -(d_0^\beta + S_{3/2}^{(1)}(C_\beta^2) d_1^\beta) \xi_i^\beta \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \\ + I_R \left[ -(d_0^\gamma + S_{3/2}^{(1)}(C_\gamma^2) d_1^\gamma) \xi_i^\gamma; -(d_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) d_1^\alpha) \xi_i^\alpha \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} = \\ \left\{ f_\alpha^{eq} \frac{(2x_A - 1)}{x_A x_B} \left[ 1 - \chi_D - \rho \frac{\partial \chi_D}{\partial \rho} + \chi b\rho \left[ 2 + \frac{5b\rho \left( 1 - \frac{b\rho}{10} \right)}{8 \left( 1 - \frac{b\rho}{8} \right) \left( 1 - \frac{b\rho}{4} \right)} \right] \right] \xi_i^\alpha \right. \\ \left. - \frac{d\chi(2x_A - 1)}{x_A x_B} \left[ 1 + \frac{5b\rho \left( 1 - \frac{b\rho}{10} \right)}{8 \left( 1 - \frac{b\rho}{8} \right) \left( 1 - \frac{b\rho}{4} \right)} \right] \int f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} + f_\alpha^{eq} \frac{\xi_i^\alpha}{x_\alpha} \frac{\partial x_\alpha}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\beta=A}^B I_E \left[ -(e_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) e_1^\alpha) \xi_i^\alpha; -(e_0^\beta + S_{3/2}^{(1)}(C_\beta^2) e_1^\beta) \xi_i^\beta \right] \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} \\ + I_R \left[ -(e_0^\gamma + S_{3/2}^{(1)}(C_\gamma^2) e_1^\gamma) \xi_i^\gamma; -(e_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) e_1^\alpha) \xi_i^\alpha \right] \frac{\partial \ln T}{\partial x_i} = \\ \left\{ f_\alpha^{eq} \left[ \left( \frac{m\xi_\alpha^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \left( 1 + \frac{3\chi b\rho}{5} \right) - T \frac{\partial \chi_D}{\partial T} - \chi b\rho \chi_{ch} \right] \xi_i^\alpha \right. \\ \left. - d \int \chi f_A^{eq} f_{A_1}^{eq} \left[ 2 + \left( \frac{m\xi_{\beta_1}^2}{2kT} - 5 \right) \right] k_i^\alpha \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha} \right\} \frac{\partial \ln T}{\partial x_i}. \end{aligned} \quad (4.37)$$



Nas equações (4.33)-(4.37) foram utilizadas notações simplificadas para os termos que envolvem integrais elásticas e reativas, respectivamente, conforme a notação

$$I_E[\phi_\alpha; \phi_\beta] = \int f_\alpha^{eq} f_\beta^{eq} (\phi'_\alpha + \phi'_\beta - \phi_\alpha - \phi_\beta) \frac{d\Gamma_{\beta\alpha}}{d\mathbf{c}_\alpha}, \quad \text{com } \alpha = A \text{ e } B,$$

$$I_R[\phi_\gamma; \phi_\alpha] = \int f_A^{eq} f_{A1}^{eq} (\phi_\gamma + \phi_{\gamma 1} - \phi_\alpha - \phi_{\alpha 1}) \frac{d\Gamma_\alpha^*}{d\mathbf{c}_\alpha}, \quad \text{com } \alpha, \gamma = A \text{ ou } B \text{ e } \alpha \neq \gamma. \quad (4.38)$$

Após estabelecer as equações integrais (4.33)-(4.37), multiplica-se cada equação integral por uma determinada função das velocidades peculiares de cada molécula  $\xi_i^\alpha$  e efetua-se a integração das equações resultantes na velocidade molecular  $\mathbf{c}_\alpha$ . Os coeficientes da função  $\phi_\alpha$  são então determinados ao se resolver o conjunto de equações algébricas para cada tipo de coeficiente. Para cada situação específica, é utilizado o seguinte procedimento:

i) A equação (4.33) é multiplicada pela função  $\xi_{<i>}^\alpha \xi_{>j>}^\alpha$  que depois de integrada fornece um sistema de duas equações para os coeficientes  $c_0^A$  e  $c_0^B$ .

ii) A determinação dos quatro coeficientes  $b_0^A, b_0^B, b_1^A$  e  $b_1^B$  é realizada através da multiplicação da equação (4.34) por 1 e por  $\xi_A^2$ . As duas equações resultantes juntamente com as restrições (4.32)<sub>a</sub> e (4.32)<sub>c</sub> imposta para  $\phi_\alpha$  formam um sistema de quatro equações para os coeficientes  $b_n^\alpha$ .

iii) O mesmo procedimento adotado anteriormente é repetido para a equação integral (4.35). Neste caso, também é encontrado um sistema de 4 equações para os coeficientes  $a_n^\alpha$ .

iv) A determinação dos 4 coeficientes  $d_0^A, d_0^B, d_1^A$  e  $d_1^B$ , é realizada multiplicando-se a equação (4.36) duas vezes. Primeiramente multiplica-se esta equação por  $\xi_i^\alpha$  e depois pelo polinômio  $S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2)\xi_i^\alpha$ . As equações resultantes juntamente com a restrição (4.32)<sub>b</sub> imposta para  $\phi_\alpha^{(1)}$  formam um sistema de 5 equações para os coeficientes  $d_n^\alpha$ , sendo que as equações resultantes da multiplicação por  $\xi_i^\alpha$  para  $\alpha = A, B$  são diminuídas uma da outra.

v) O mesmo procedimento adotado na determinação dos coeficientes  $d_n^\alpha$  é adotado na resolução da equação (4.37).

No Apêndice B são apresentados os resultados finais das integrações descritas aqui.

## Capítulo 5

# Coeficientes de Transporte para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas

Neste capítulo descreve-se o modo empregado para encontrar os coeficientes de transporte como taxa de reação, viscosidade cisalhante, viscosidade química, viscosidade volumétrica, condutividade térmica, difusão e razão de termo-difusão, quando os coeficientes normais de restituição das colisões reativas são  $e_A = e_B \approx 1$ . Além disso, faz-se a análise desses coeficientes para dois casos, um relativo a reações endotérmicas e outro relativo a reações exotérmicas.

### 5.1 A Lei da Taxa de Reação

A grandeza física que mede a taxa de variação dos constituintes de um sistema quimicamente reativo é denominada **taxa de reação**,  $\tau^\alpha$ . Essa grandeza fornece uma noção da frequência das colisões reativas que estão acontecendo. Ela é definida pela soma dos termos de produção cinética e potencial do balanço de densidade de um dos constituintes do sistema, equações (3.25)<sub>b</sub> e (3.26)

$$\tau^\alpha \equiv \int \chi(f_\gamma f_{\gamma_1} - f_\alpha f_{\alpha_1}) d\Gamma_\alpha^* + \frac{d}{2} \int \chi \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_{\gamma_1}}{f_\gamma} \right) + f_\alpha f_{\alpha_1} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \ln \frac{f_{\alpha_1}}{f_\alpha} \right) \right] k_i^\alpha d\Gamma_\alpha^*,$$

com  $\alpha, \gamma = A, B$  e  $\gamma \neq \alpha$ . (5.1)

A substituição da função de distribuição (4.2) em (5.1) com a posterior integração, permite escrever a seguinte expressão

$$\tau^\alpha = 4\nu_\alpha \chi d^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} n_A^2 e^{-\varepsilon^*} \left\{ \left[ 1 - 2(a_0^B - a_0^A) - (7 + 2\varepsilon^*)(a_1^B - a_1^A) \right] \mathcal{A}^* \right.$$

$$- \left[ 2(b_0^B - b_0^A) + (7 + 2\varepsilon^*)(b_1^B - b_1^A) \right] \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \Bigg\}. \quad (5.2)$$

A equação acima pode ser expressa da seguinte forma

$$\tau^A = n_A^2 \left[ (\kappa_{ch}^f + \kappa_{ch}^b) \mathcal{A}^* + \kappa_{bk} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right], \quad (5.3)$$

sendo que  $\kappa_{ch}^f$  e  $\kappa_{ch}^b$  denotam os coeficientes da taxa de reação direta e reversa respectivamente, e  $\kappa_{bk}$  é o coeficiente da taxa de reação "volumétrica". As expressões desses coeficientes são dadas por

$$\begin{aligned} \kappa_{ch}^f &= -A_{rr} \chi \left[ x_B + 2a_0^A + (7 + 2\varepsilon^*)a_1^A \right], & \kappa_{ch}^b &= -A_{rr} \chi \left[ x_A - 2a_0^B - (7 + 2\varepsilon^*)a_1^B \right], \\ \kappa_{bk} &= A_{rr} \chi \left[ 2(b_0^B - b_0^A) + (7 + 2\varepsilon^*)(b_1^B - b_1^A) \right]. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Os valores dos coeficientes  $a_0^A$ ,  $a_0^B$ ,  $a_1^A$ ,  $a_1^B$ ,  $b_0^A$ ,  $b_0^B$ ,  $b_1^A$  e  $b_1^B$  são fornecidos no Apêndice C. A constante  $A_{rr}$  é conhecida como constante de Arrhenius da taxa de reação no equilíbrio e é expressa por

$$A_{rr} = 4 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} d^2 e^{-\varepsilon^*}. \quad (5.5)$$

A constante de Arrhenius  $A_{rr}$  independe da afinidade e também da concentração.

Através da relação (5.2) é fácil verificar que

$$\tau^B = -\tau^A. \quad (5.6)$$

Para uma mistura de gases rarefeitos o coeficiente da taxa de reação volumétrica  $\kappa_{bk}$  desaparece.

## 5.2 Tensor Pressão

A substituição da equação (4.2) nas equações (3.34)-(3.37), combinado com o fato da teoria proposta ser linear conduz às seguintes expressões para as partes cinética e potencial do tensor pressão

$$\begin{aligned} p_{ij}^K &= nkT \delta_{ij} + 2 \left[ kT (n_A c_0^A + n_B c_0^B) \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + kT (n_A b_1^A + n_B b_1^B) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} \right. \\ &\quad \left. + (n_A a_1^A + n_B a_1^B) \mathcal{A} \delta_{ij} \right], \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$p_{ij}^{P_1} = nkT \chi b \rho \delta_{ij} + 2 \chi b \rho \left[ \frac{2}{5} kT (n_A c_0^A + n_B c_0^B) \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + kT (n_A b_1^A + n_B b_1^B) \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} \right]$$

$$+ \left( n_A a_1^A + n_B a_1^B \right) \mathcal{A} \delta_{ij} \Big], \quad (5.8)$$

$$p_{ij}^{P_2} = -\frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left( \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} + \frac{6}{5} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \right), \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{ij}^{P_1} = & \frac{2}{3} nkT (\chi b \rho) x_A^2 \left[ 1 + \frac{(1 - 2x_A) \mathcal{A}^*}{2} \right] \delta_{ij} \left[ \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} (3 - 2\varepsilon^*) + 6 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right] \\ & + \frac{2}{3} \chi b \rho x_A^2 n \left\{ \left[ kT \left[ 6 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (3 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (b_0^A + b_0^B) \right. \right. \\ & + kT \left[ (24 + 4\varepsilon^*) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (12 - 6\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (b_1^A + b_1^B) \left. \right] \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} \\ & + \left[ \left[ 6 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (3 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (a_0^A + a_0^B) \right. \\ & + \left. \left[ (24 + 4\varepsilon^*) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (12 - 6\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (a_1^A + a_1^B) \right] \mathcal{A} \delta_{ij} \Big\} \\ & + \frac{4}{75} \chi b \rho x_A^2 nkT \left[ (30 + 8\varepsilon^*) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (15 - 6\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (c_0^A + c_0^B) \frac{\partial v_{<i}}{\partial v_{j>}}, \quad (5.10) \end{aligned}$$

$$\mathbf{p}_{ij}^{P_2} = -\frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*} \left( \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij} + \frac{6}{5} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \right). \quad (5.11)$$

Os valores dos coeficientes  $c_0^A$  e  $c_0^B$  são encontrados no Apêndice C. O tensor pressão total é dado pela soma das equações (5.7)-(5.11)

$$p_{ij} = p_{ij}^K + p_{ij}^{P_1} + p_{ij}^{P_2} + \mathbf{p}_{ij}^{P_1} + \mathbf{p}_{ij}^{P_2}, \quad (5.12)$$

sendo que pode ser expresso de modo a aparecer os três coeficientes de transporte: a viscosidade volumétrica, a viscosidade química e a viscosidade cisalhante,

$$p_{ij} = \left( p - \eta_{bk} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \eta_{ch} \mathcal{A} \right) \delta_{ij} - 2\eta_{sh} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad (5.13)$$

sendo  $p$ , a pressão hidrostática no equilíbrio;  $\eta_{bk}$ ,  $\eta_{ch}$  e  $\eta_{sh}$  a viscosidade volumétrica, a viscosidade química e a viscosidade cisalhante, respectivamente. A expressão (5.13) é conhecida como Lei de Navier Stokes [2].

## 5.3 Viscosidade Cisalhante

Nesta seção será descrita a obtenção do coeficiente de transporte viscosidade cisalhante.

O tensor pressão está relacionado ao transporte de momento linear dos constituintes do gás. O coeficiente relativo ao deviante da velocidade do tensor pressão é chamado de viscosidade cisalhante.

A expressão para o coeficiente de viscosidade cisalhante é obtida quando se considera a substituição da segunda aproximação da função distribuição nos termos  $p_{ij}^K, p_{ij}^{P_1}, \mathbf{p}_{ij}^{P_1}$  e da primeira aproximação da função distribuição nos termos  $p_{ij}^{P_2}$  e  $\mathbf{p}_{ij}^{P_2}$ ,

$$\begin{aligned} \eta_{sh} = & -nkT(x_A c_0^A + x_B c_0^B) \left[ 1 + \frac{2}{5} \chi b \rho \right] + \frac{3}{5} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left[ 1 + x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*} \right] \\ & - \frac{2}{75} \chi b \rho x_A^2 nkT \left[ (30 + 8\varepsilon^*) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (15 - 6\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (c_0^A + c_0^B). \end{aligned} \quad (5.14)$$

No caso em que a mistura gasosa é inerte, este coeficiente se reduz a

$$\tilde{\eta}_{sh} = \frac{5}{16\chi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left[ 1 + \frac{4}{5} \chi b \rho + \left( \frac{4}{25} + \frac{48}{25\pi} \right) \chi^2 b^2 \rho^2 \right], \quad (5.15)$$

que é bem conhecida na literatura de gases densos [42].

## 5.4 Viscosidade Volumétrica

A viscosidade volumétrica  $\eta_{bk}$  está relacionada ao traço do tensor pressão, que pode ser decomposto para um gás denso em duas partes: a pressão hidrostática  $p$  e a pressão dinâmica  $\varpi$

$$p_{rr} = 3(p + \varpi), \quad (5.16)$$

sendo que

$$\varpi = -\eta_{bk} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \eta_{ch} \mathcal{A}. \quad (5.17)$$

O coeficiente de viscosidade volumétrica do gás  $\eta_{bk}$  fornece uma medida da resistência do gás a variações de densidade. Tal viscosidade pode ser identificada a um fenômeno de relaxação, isto é, em expansões ou contrações, o trabalho realizado pela pressão altera inicialmente a energia cinética de translação e depois de um certo tempo, a energia interna das moléculas. Este tempo necessário para a transferência de energia translacional e interna (rotacional e vibracional) é a responsável pelo surgimento da viscosidade volumétrica.

A substituição da função de distribuição nas expressões (3.34)-(3.37) e o fato da teoria proposta ser linear conduz à seguinte expressão para o coeficiente de transporte viscosidade volumétrica

$$\begin{aligned} \eta_{bk} = \frac{\chi b \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left[ 1 + x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*} \right] - \frac{2}{3} nkT (\chi b \rho^2) x_A^2 \left\{ \left[ 6e^{-\varepsilon^*} \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} + (3 \right. \right. \\ \left. \left. - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] + \left[ (24 + 4\varepsilon^*) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (12 - 6\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] \frac{b_1^A + b_1^B}{b_0^A + b_0^B} \right\} (b_0^A + b_0^B) \\ - 2nkT(1 + \chi b \rho)(x_A b_1^A + x_B b_1^B), \end{aligned} \quad (5.18)$$

sendo a viscosidade volumétrica de um gás inerte expressa por

$$\tilde{\eta}_{bk} = \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \chi b^2 \rho^2. \quad (5.19)$$

Para sistemas gasosos rarefeitos ( $b\rho = 0$ ) a viscosidade volumétrica é nula.

## 5.5 Viscosidade Química

A viscosidade química  $\eta_{ch}$  é um processo de transporte que aparece no sistema reativo fora do equilíbrio químico devido à afinidade química.

Quando a função distribuição é substituída nas expressões (3.34)-(3.37), obtém-se a expressão para o coeficiente de viscosidade química

$$\begin{aligned} \eta_{ch} = -\frac{2}{3} n (\chi b \rho) x_A^2 \left\{ \left[ 6e^{-\varepsilon^*} \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} + (3 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] \left( \frac{1}{2} - x_A + a_0^A + a_0^B \right) \right. \\ \left. + \left[ (24 + 4\varepsilon^*) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (12 - 6\varepsilon^*) \operatorname{erfc} \sqrt{\varepsilon^*} \right] (a_1^A + a_1^B) \right\} - 2n(1 + \chi b \rho)(x_A a_1^A + x_B a_1^B). \end{aligned} \quad (5.20)$$

## 5.6 Coeficiente de Difusão e Razão de Termo-difusão

Ao contrário do tensor pressão, a velocidade de difusão  $u_i^\alpha$  aparece apenas quando o sistema gasoso encontra-se afastado do equilíbrio. Em uma mistura binária há apenas uma velocidade linearmente independente, conforme (3.30)<sub>b</sub>. Dessa forma, escolhendo a velocidade do constituinte  $A$  como sendo independente, a substituição de (4.2) em (3.28)<sub>a</sub> e a respectiva integração conduz à relação

$$u_i^A = -\frac{D_{AB}}{x_A} \left[ \frac{\partial x_A}{\partial x_i} + \frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right],$$

com

$$D_{AB} = x_A \frac{kT}{m} d_0^A, \quad k_T = \frac{e_0^A}{d_0^A}. \quad (5.21)$$

Os coeficientes  $D_{AB}$  e  $k_T$  são o coeficiente de difusão e a razão de termo-difusão, respectivamente. De acordo com a expressão (5.21)<sub>a</sub> a difusão de massa no sistema decorre da ação de duas forças distintas: a própria força generalizada de difusão e o gradiente de temperatura. Assim, o fluxo de massa é um efeito direto quando sua origem está associada à força de difusão e apenas um efeito indireto quando for provocado pelo gradiente de temperatura. A relação (5.21) é conhecida na literatura como Lei de Fick [2].

As integrais que permitem encontrar os coeficientes  $d_0^\alpha$ ,  $d_1^\alpha$ ,  $e_0^\alpha$  e  $e_1^\alpha$  encontram-se no Apêndice B.

A segunda aproximação para o coeficiente de auto-difusão de sistemas gasosos densos inertes encontrada na literatura [2] é dada pela expressão matemática

$$D_{11} = \frac{177}{464} \frac{1}{\chi n d^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}. \quad (5.22)$$

## 5.7 Fluxo de Calor e Condutividade Térmica

O fluxo de calor total  $q_i$  do sistema é definido pela soma dos fluxos cinéticos e potenciais de calor  $q_i^K$ ,  $q_i^{P_1}$ ,  $q_i^{P_2}$ ,  $\mathbf{q}_i^{P_1}$  e  $\mathbf{q}_i^{P_2}$ , dados pelas equações (3.39) a (3.42). A substituição da função de distribuição nas equações mencionadas conduz aos seguintes resultados

$$q_i^K = -\frac{5k^2T}{2m} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha (e_0^\alpha - e_1^\alpha) \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{5k^2T^2}{2m} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha (d_0^\alpha - d_1^\alpha) \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \quad (5.23)$$

$$q_i^{P_1} = -\chi b \rho \frac{k^2T}{4m} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha (4e_0^\alpha - 6e_1^\alpha) \frac{\partial T}{\partial x_i} - \chi b \rho \frac{k^2T^2}{4m} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha (4d_0^\alpha - 6d_1^\alpha) \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \quad (5.24)$$

$$q_i^{P_2} = -\frac{3k}{m} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_i^{P_1} = & -\frac{k^2T}{15m} \chi b \rho n x_A^2 \left\{ \left[ 60 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (30 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] - \left[ (44\varepsilon^* + 90) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right. \right. \\ & \left. \left. + (45 - 8\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] \frac{e_1^A + e_1^B}{e_0^A + e_0^B} \right\} (e_0^A + e_0^B) \frac{\partial T}{\partial x_i} \end{aligned}$$

$$-\frac{k^2 T^2}{15m} \chi b \rho n x_A^2 \left\{ \left[ 60 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (30 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] \right. \\ \left. - \left[ (44\varepsilon^* + 90) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + (45 - 8\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] \frac{d_1^A + d_1^B}{d_0^A + d_0^B} \right\} (d_0^A + d_0^B) \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \quad (5.26)$$

$$\mathbf{q}_i^{\mathbf{P}_2} = -\frac{3k}{m} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (5.27)$$

A definição do fluxo de calor total e as condições  $\sum_{\alpha=A}^B n_\alpha e_0^\alpha = \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha d_0^\alpha = 0$ , provenientes da integração da equação resultante da multiplicação de (4.26) por (4.31) para  $\psi_\alpha = m$ , permitem estabelecer a relação entre o fluxo e as forças responsáveis pelo transporte de calor

$$q_i = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_i} - \mathcal{D}' \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \quad (5.28)$$

com

$$\lambda' = -\frac{k^2 T}{m} \frac{(5 + 3\chi b \rho)}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha e_1^\alpha + \frac{k^2 T}{15m} \chi b \rho n x_A^2 \left\{ \left[ 60 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right. \right. \\ \left. \left. + (30 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] (e_0^A + e_0^B) - \left[ (44\varepsilon^* + 90) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right. \right. \\ \left. \left. + (45 - 8\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] (e_1^A + e_1^B) \right\} + \frac{3k}{m} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} [1 + x_A^2 (2 + \varepsilon^*) e^{-\varepsilon^*}], \\ \mathcal{D}' = -\frac{k^2 T^2}{2m} \frac{(5 + 3\chi b \rho)}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha d_1^\alpha + \frac{k^2 T^2}{15m} \chi b \rho n x_A^2 \left\{ \left[ 60 \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right. \right. \\ \left. \left. + (30 - 2\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] (d_0^A + d_0^B) - \left[ (44\varepsilon^* + 90) \sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} \right. \right. \\ \left. \left. + (45 - 8\varepsilon^*) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^*}) \right] (d_1^A + d_1^B) \right\}. \quad (5.29)$$

Na equação constitutiva para o fluxo de calor (5.28), também aparecem as forças termodinâmicas  $\partial T / \partial x_i$  e  $\partial x_A / \partial x_i$ . A diferença é que aqui o gradiente de temperatura é o responsável pelo efeito principal, enquanto a força de difusão está ligada a um efeito indireto no transporte de calor dentro do sistema. No entanto,  $\lambda'$  não é o coeficiente usual de condutividade térmica, apesar de estar relacionado ao fluxo de calor provocado por um gradiente de temperatura. O outro coeficiente em (5.28),  $\mathcal{D}'$ , diz respeito à difusão térmica, um efeito inverso à termo-difusão.

O coeficiente de condutividade térmica da mistura  $\lambda$  é definido a partir do momento em que a composição do sistema é uniforme, ou seja, quando não há difusão de massa. Portanto, impondo a condição  $u_i^A = 0$ , obtém-se de (5.21)<sub>a</sub>

$$\frac{\partial x_A}{\partial x_i} = -\frac{k_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (5.30)$$



A substituição de (5.30) em (5.28) conduz a Lei de Fourier [2] e fornece o coeficiente usual de condutividade térmica

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

com

$$\begin{aligned} \lambda = & -\frac{k^2 T}{m} \frac{(5 + 3\chi b\rho)}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha e_1^\alpha + \frac{k^2 T}{15m} \chi b \rho n x_A^2 \left\{ \left[ 60 \sqrt{\frac{\varepsilon^\star}{\pi}} e^{-\varepsilon^\star} + (30 - 2\varepsilon^\star) \times \right. \right. \\ & \left. \left. \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^\star}) \right] (e_0^A + e_0^B) - \left[ (44\varepsilon^\star + 90) \sqrt{\frac{\varepsilon^\star}{\pi}} e^{-\varepsilon^\star} + (45 - 8\varepsilon^\star) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^\star}) \right] (e_1^A + e_1^B) \right\} \\ & + \frac{3k}{m} \frac{\chi b^2 \rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left[ 1 + x_A^2 (2 + \varepsilon^\star) e^{-\varepsilon^\star} \right] + \frac{k_T}{T} \left\{ \frac{k^2 T^2}{m} \frac{(5 + 3\chi b\rho)}{2} \sum_{\alpha=A}^B n_\alpha d_1^\alpha \right. \\ & - \frac{k^2 T^2}{15m} \chi b \rho n x_A^2 \left\{ \left[ 60 \sqrt{\frac{\varepsilon^\star}{\pi}} e^{-\varepsilon^\star} + (30 - 2\varepsilon^\star) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^\star}) \right] (d_0^A + d_0^B) \right. \\ & \left. \left. - \left[ (44\varepsilon^\star + 90) \sqrt{\frac{\varepsilon^\star}{\pi}} e^{-\varepsilon^\star} + (45 - 8\varepsilon^\star) \operatorname{erfc}(\sqrt{\varepsilon^\star}) \right] (d_1^A + d_1^B) \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Quando o sistema gasoso denso é inerte, o coeficiente de condutividade térmica é dado por [42]

$$\tilde{\lambda} = \frac{75}{64} \frac{1}{\chi d^2} \frac{k}{m} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left[ 1 + \frac{6}{5} \chi b\rho + \frac{9}{25} \left( 1 + \frac{32}{9\pi} \right) \chi^2 b^2 \rho^2 \right]. \quad (5.32)$$

Em resumo, os processos macroscópicos relacionados pelas Leis de Navier-Stokes, Fourier e Fick estão vinculados às forças termodinâmicas gradientes de velocidade, de temperatura e de concentração, refletindo o efeito microscópico dos movimentos e interações entre os constituintes do sistema. Tais fenômenos de transporte (viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica, viscosidade química, condutividade térmica e difusão) representam as tendências naturais do sistema em uniformizar a velocidade, a temperatura e a composição do gás.

## 5.8 Relações de Reciprocidade de Onsager

Em misturas gasosas é comum o surgimento de efeitos indiretos, como os descritos na lei de Fick e Fourier. Da mesma forma que a difusão é um fenômeno secundário na análise do fluxo de calor, o gradiente de temperatura não é a principal causa da difusão dos constituintes do sistema. A relação de reciprocidade de Onsager [3, 35] estabelece que os coeficientes desses efeitos estão diretamente relacionados entre si.

O fluxo de calor dado pela soma das equações (3.39)-(3.42) pode ser expresso da seguinte forma

$$q_i = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_i} - \mathcal{D}' \frac{\partial x_A}{\partial x_i} = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{kT}{x_A x_B} \mathcal{D}^* \frac{\partial x_A}{\partial x_i}. \quad (5.33)$$

O outro fluxo que está relacionado a essas forças, gradiente de temperatura e difusão, é o fluxo de difusão, definido por

$$J_i^A = n_A u_i^A = -n D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} - \frac{\mathcal{D}^+}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} = -n D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} - \frac{n D_{AB} kT}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \quad (5.34)$$

A relação de reciprocidade de Onsager,  $\mathcal{D}^+ = \mathcal{D}^*$ , que vincula a difusão térmica com a razão de termo-difusão, implica que

$$\Delta = \frac{\mathcal{D}'}{nkT} - \frac{D_{AB} kT}{x_A x_B} = 0. \quad (5.35)$$

A verificação dessa relação de reciprocidade de Onsager demonstra que a metodologia empregada na resolução do problema é correta.

## 5.9 Resultados e Análises

A primeira aplicação da teoria desenvolvida nos capítulos anteriores será a análise do comportamento dos coeficientes de transporte como viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica, viscosidade química, condutividade térmica, razão de termo-difusão, difusão e coeficiente da taxa de reação direta para sistemas gasosos binários densos sujeitos a reações químicas próximas ao estado de equilíbrio químico e cujas colisões reativas têm coeficientes normais de restituição  $e_A = e_B \approx 1$ . Para isso será feita a comparação, no caso da viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica e condutividade térmica, do coeficiente de transporte relacionado à reação química com o coeficiente de transporte da mistura quando esta é inerte. Para os coeficientes da taxa de reação direta, viscosidade química e difusão, a análise será feita através da adimensionalização desses coeficientes, de tal forma se que possa verificar a contribuição do adensamento do gás e da energia de ativação da reação direta nesses coeficientes.

De acordo com o resultado obtido nas equações (5.3), o coeficiente da taxa de reação direta depende de duas forças, a afinidade química e o divergente da velocidade. As seguintes quantidades adimensionais são definidas para os coeficientes de transporte

$$\begin{aligned} \eta_{sh}^* &= \frac{\eta_{sh}}{\tilde{\eta}_{sh}} - 1, & \kappa_{ch}^* &= \frac{\kappa_{ch}^f}{d^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}}, & \kappa_{bk}^* &= n \kappa_{bk}, \\ \eta_{bk}^* &= \frac{\eta_{bk}}{\tilde{\eta}_{bk}} - 1, & \eta_{ch}^* &= \frac{\eta_{ch}}{n}, & \lambda^* &= \frac{\lambda}{\tilde{\lambda}} - 1, & D_{AB}^* &= \sqrt{\frac{\pi m}{kT}} \frac{D_{AB}}{n d^2}, \end{aligned} \quad (5.36)$$

sendo que  $\tilde{\eta}_{sh}$ ,  $\tilde{\lambda}$  representam a primeira aproximação para o coeficiente de viscosidade cisalhante e condutividade térmica, respectivamente, tais coeficientes são

válidos para misturas binárias inertes densas em que as moléculas interagem segundo o potencial de esfera rígida;  $\eta_{sh}$ ,  $\eta_{bk}$ ,  $\eta_{ch}$ ,  $\lambda$  e  $D_{AB}$  são os coeficientes de viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica, viscosidade química, condutividade térmica e difusão, respectivamente, da mistura reativa.

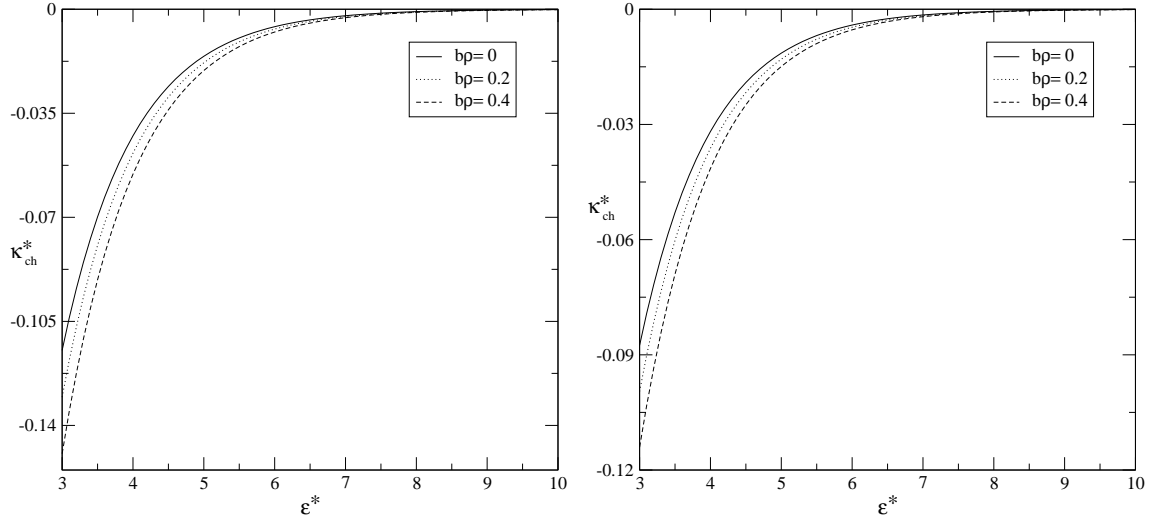


Figura 5.1: Diagrama de  $\kappa_{ch}^*$ , a contribuição da afinidade química para o coeficiente adimensional da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

Na análise dos sistemas reativos aqui propostos, quatro parâmetros devem ser considerados: (i) a energia de ativação da reação direta,  $\epsilon$ ; (ii) a fração molar de cada constituinte do sistema, por exemplo do constituinte  $A$ ,  $x_A$ ; (iii) o calor de reação da mistura,  $Q_R$ ; (iv) o fator de adensamento do gás,  $b\rho$ .

Como a mistura é binária, a fração molar  $x_A$  é suficiente para caracterizar o gás, pois  $x_B = 1 - x_A$ . Além disso, como os processos reativos são rápidos, a composição da mistura está diretamente ligada ao calor absorvido ou liberado quando uma reação é efetivada

$$e^{-Q_R^*} = \frac{x_A^2}{(1 - x_A)^2}, \quad (5.37)$$

permitindo eliminar um dos quatro parâmetros iniciais,  $x_A$  ou  $Q_R^*$ .

Em relação à energia de ativação direta,  $\epsilon$ , há uma relação entre o calor de reação e a diferença entre as energias de ativação

$$Q_R = \epsilon_r - \epsilon = -E. \quad (5.38)$$

Assim, se  $\epsilon$  e  $Q_R$  forem parâmetros conhecidos, a energia de ativação reversa é determinada por meio da relação (5.3). Quando  $x_A > 0,5$ , a reação é do tipo que

absorve energia do sistema e é chamada de endotérmica e quando  $x_A < 0,5$ , a reação libera energia e é denominada exotérmica. Em ambos os casos considera-se que  $|Q_R| \ll \varepsilon$ .

Quando o sistema tem composição homogênea, isto é,  $x_A = x_B = 0,5$ , o calor de reação é zero, e não há como distinguir os constituintes do sistema, pois a energia de formação dos reagentes é igual a energia de formação dos produtos. Para este caso, não há caracterização de reação química uma vez que os constituintes não sofrem transformações.

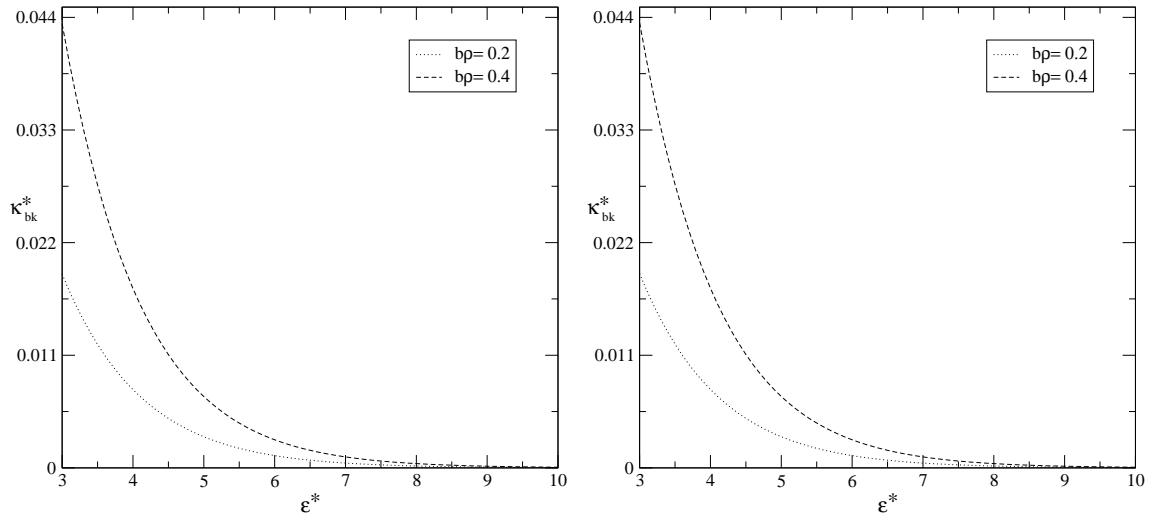


Figura 5.2: Diagrama de  $\kappa_{bk}^*$ , a contribuição do traço do gradiente de velocidade para o coeficiente adimensional da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

Como a teoria proposta é para misturas moderadamente densas, o parâmetro de adensamento  $bp$  será utilizado com  $0 \leq bp \leq 0,4$ ; pois para valores mais altos as colisões binárias deixam de ser as mais prováveis e as colisões ternárias e quaternárias tornam-se mais frequentes devido ao aumento do volume ocupado pelas moléculas e diminuição do volume livre existente entre elas. Além disso, a teoria utilizada neste trabalho é a teoria Padrão de Enskog (SET), válida somente para gases moderadamente densos [44].

O comportamento dos coeficientes de transporte  $\kappa_{ch}^*$ ,  $\kappa_{bk}^*$ ,  $\eta_{sh}^*$ ,  $\eta_{bk}^*$ ,  $\eta_{ch}^*$ ,  $k_T$ ,  $\lambda^*$  e  $D_{AB}^*$  em função da energia de ativação adimensional da reação direta  $\varepsilon^*$  e do adensamento do gás  $bp$  é mostrado nas figuras 5.1-5.8. São considerados dois valores para a composição da mistura,  $x_A = 0,40$  para o caso exotérmico ( $Q_R^* = 0,811$ ) e  $x_A = 0,60$  correspondente às reações endotérmicas ( $Q_R^* = -0,811$ ). O número total de moléculas que compõe a mistura é de  $6,022 \times 10^{23}$  moléculas. A escolha dos dois valores citados para a composição da mistura deve-se ao fato de que estamos utilizando a primeira aproximação para os coeficientes normais de restituição, o que

torna o princípio da reversibilidade microscópica, equação (2.39), válido. Portanto, nas análises seguintes deve-se considerar  $|Q_R| \ll \varepsilon$ .

A figura 5.1 mostra a contribuição da afinidade química no coeficiente da taxa de reação direta. O efeito da reação química é mais evidente na região de baixa energia de ativação ( $\varepsilon^* < 5$ ), sendo que o aumento no adensamento da mistura, provoca uma aumento desse coeficiente.

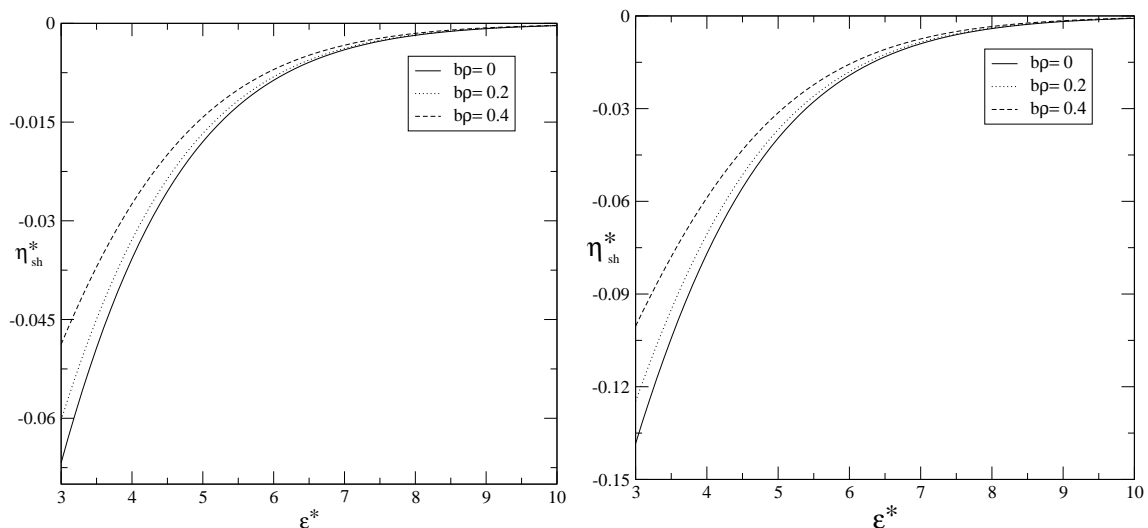


Figura 5.3: Diagrama de  $\eta_{sh}^*$ , o coeficiente adimensional de viscosidade cisalhante, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

Em relação à contribuição do traço do gradiente da velocidade no coeficiente da taxa de reação direta, a figura 5.2 indica que é, também, na região de baixa energia de ativação ( $\varepsilon^* < 5$ ) que os eventos reativos são mais freqüentes na mistura. Da mesma forma, o aumento do adensamento do gás torna os eventos reativos mais intensos, sendo que quando a mistura é rarefeita ( $b\rho = 0$ ), essa contribuição não existe, como era de se esperar [52].

Os resultados obtidos para os coeficientes adimensionais da taxa de reação direta em função da energia de ativação direta estão relacionados ao modelo de seção de choque reativa utilizado. No modelo de Present, a seção de choque diminui à medida que a energia de ativação aumenta, tornando as reações químicas menos freqüentes quando isso acontece. Da mesma forma, quando há um decréscimo do adensamento da mistura, as colisões entre as moléculas são menos freqüentes, diminuindo a probabilidade de ocorrência de colisões reativas.

Os coeficientes adimensionais da taxa de reação direta ficam próximos de zero para o caso em que a energia de ativação da reação direta é alta ( $\varepsilon^* = 10$ ). Estes resultados indicam que neste caso, os eventos reativos são bem menos intensos.

De acordo com a figura 5.3, a contribuição das reações químicas ao coeficiente de viscosidade cisalhante diminui à medida que a energia de ativação da reação

direta aumenta, sendo que os efeitos são maiores na região em que  $\varepsilon^* < 6$ . Nota-se, também, que à medida que o adensamento do gás torna-se maior, ocorre um aumento da viscosidade cisalhante da mistura reativa. Tal aumento demonstra que o efeito do adensamento do gás é mais acentuado que o próprio efeito da reação química, uma vez que neste caso ocorre uma maior quantidade de colisões entre as moléculas. Este comportamento também foi verificado por Xystris e Dalher [23].

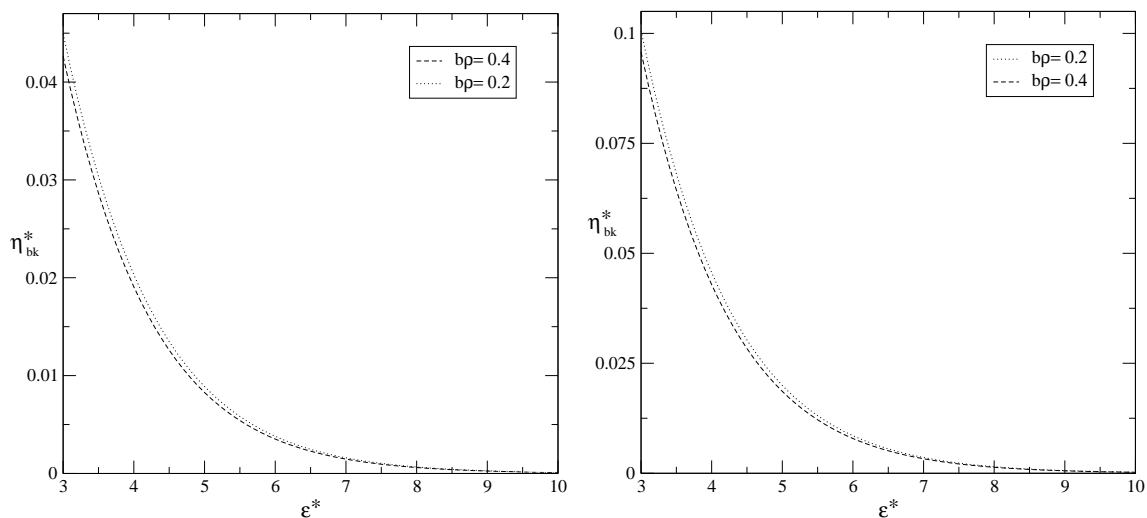


Figura 5.4: Diagrama de  $\eta_{bk}^*$ , o coeficiente adimensional de viscosidade volumétrica, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

As figuras 5.4 e 5.5 mostram os resultados obtidos para os coeficientes adimensionais de viscosidade volumétrica e química da mistura reativa, respectivamente. Nota-se que quando a energia de ativação da reação diminui, há um aumento desses coeficientes. Tais fatos estão relacionados ao modelo de seção de choque reativo utilizado, que impõe um maior número de reações para baixas energias de ativação. Quando o adensamento do gás é nulo ( $bp = 0$ ), gás rarefeito, a viscosidade volumétrica é nula, como era de se esperar. Para a viscosidade química, a diminuição da densidade do gás provoca um decréscimo na ocorrência de colisões reativas, pois há menor probabilidade de processos reativos quando há um aumento do volume livre entre as moléculas e uma redução do volume ocupado pelas moléculas.

É interessante observar que o tensor pressão, expresso na equação (5.13), aumenta em decorrência da reação química, porque se  $\mathcal{A}^* > 0$  a reação procede da esquerda para a direita e é endotérmica ( $x_A > x_B$ ) com  $\eta_{ch}^* < 0$ . Por outro lado, se  $\mathcal{A}^* < 0$ , a reação procede da direita para a esquerda e é exotérmica ( $x_A < x_B$ ) com  $\eta_{ch}^* > 0$ .

A reação química altera a condutividade térmica da mistura, figura 5.7, especialmente na região de baixa energia de ativação. Da mesma forma que às viscosidades cisalhante e volumétrica, o adensamento do gás é mais importante que

a reação química, pois ocorre uma diminuição dos efeitos reativos quando há um aumento da densidade do gás.

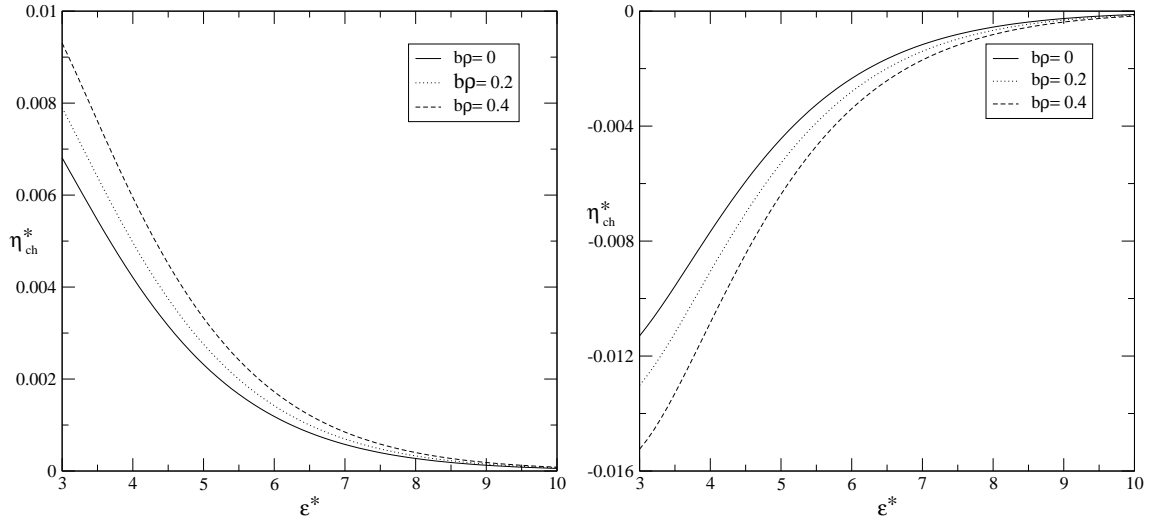


Figura 5.5: Diagrama de  $\eta_{ch}^*$ , o coeficiente adimensional de viscosidade química, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

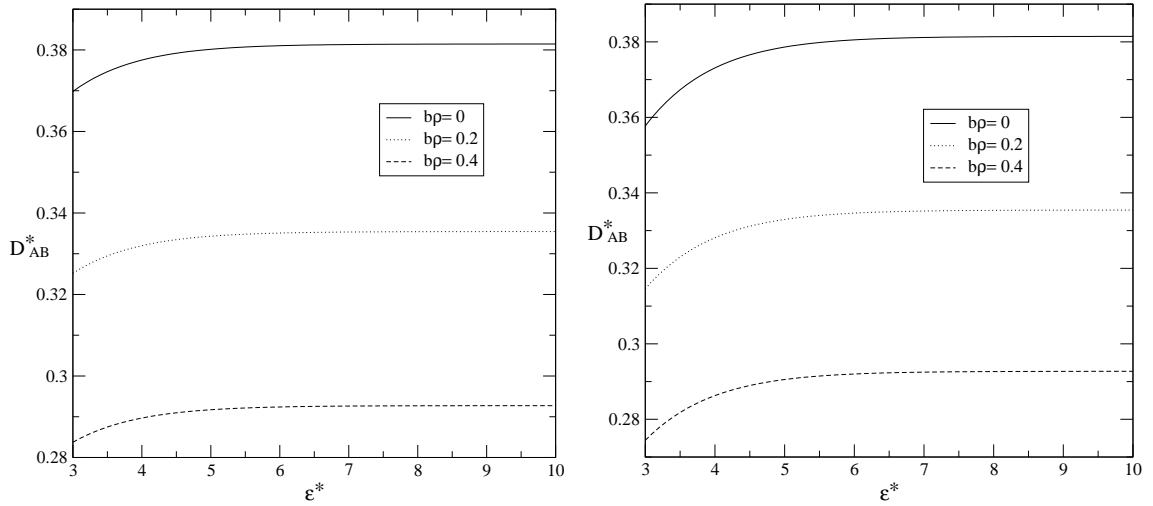


Figura 5.6: Diagrama de  $D_{AB}^*$ , o coeficiente adimensional de difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

Quanto ao coeficiente de difusão, figura 5.6, observa-se que os efeitos reativos são mais evidentes na região de baixa energia de ativação. Verifica-se, também, que

as reações endotérmicas exercem maior influência sobre este coeficiente que as reações exotérmicas, demonstrando que neste caso a influência da concentração dos reagentes é mais importante que a energia de ativação da reação. Outra consideração importante é que o coeficiente de difusão é inversamente proporcional ao adensamento da mistura, [2].

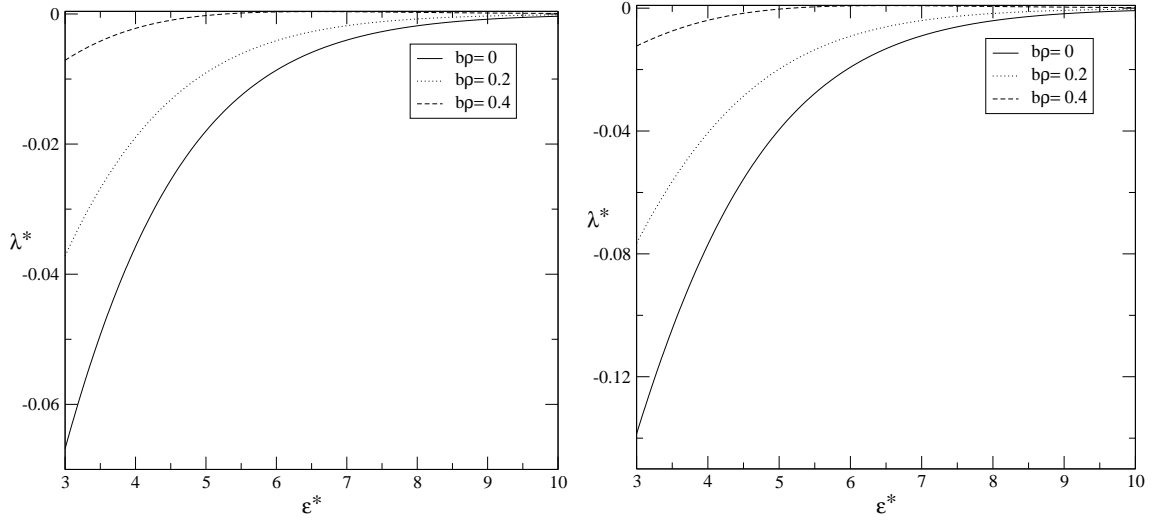


Figura 5.7: Diagrama de  $\lambda^*$ , o coeficiente adimensional de condutividade térmica, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

Com relação à razão de termo-difusão,  $k_T$ , os efeitos reativos também são maiores na região de baixa energia de ativação e quando a densidade do gás, aumenta. Quanto maior o adensamento do gás, mais colisões reativas ocorrem e maior influência há nesse coeficiente. Se o calor de reação é positivo, a razão  $k_T$  também é positiva, o que indica que as moléculas de maior energia de formação tendem a se difundir para as regiões mais frias, enquanto que no caso oposto em que o calor de reação é negativo, as moléculas de menor energia de formação se deslocam para as regiões mais quentes e assim  $k_T$  torna-se negativo.

Uma característica comum aos coeficientes de taxa de reação, viscosidade cisalhante, viscosidade volumétrica, viscosidade química, difusão, condutividade térmica e razão de termo-difusão é que a contribuição dos fenômenos reativos aos coeficientes de transporte permite escrever

$$\kappa_{ch}^*(x_A; \varepsilon^*) = \kappa_{ch}^*(x_B; \varepsilon_r^*), \quad \kappa_{bk}^*(x_A; \varepsilon^*) = \kappa_{bk}^*(x_B; \varepsilon_r^*). \quad (5.39)$$

$$\eta_{sh}^*(x_A, \varepsilon^*) = \eta_{sh}^*(x_B, \varepsilon_r^*), \quad \eta_{bk}^*(x_A, \varepsilon^*) = \eta_{bk}^*(x_B, \varepsilon_r^*), \quad \eta_{ch}^*(x_A, \varepsilon^*) = \eta_{ch}^*(x_B, \varepsilon_r^*), \quad (5.40)$$

$$D_{AB}^*(x_A, \varepsilon^*) = D_{AB}^*(x_B, \varepsilon_r^*), \quad \lambda^*(x_A, \varepsilon^*) = \lambda^*(x_B, \varepsilon_r^*), \quad k_T(x_A, \varepsilon^*) = k_T(x_B, \varepsilon_r^*). \quad (5.41)$$



Tais expressões indicam a validade dos resultados quando o processo reativo reverso  $B + B \rightarrow A + A$  é considerado como a reação direta. Estes resultados não são surpreendentes, pois não há razões para que os resultados apresentem valores diferentes quando apenas o sentido da reação é revertido, uma vez que os constituintes apresentam as mesmas características físicas.

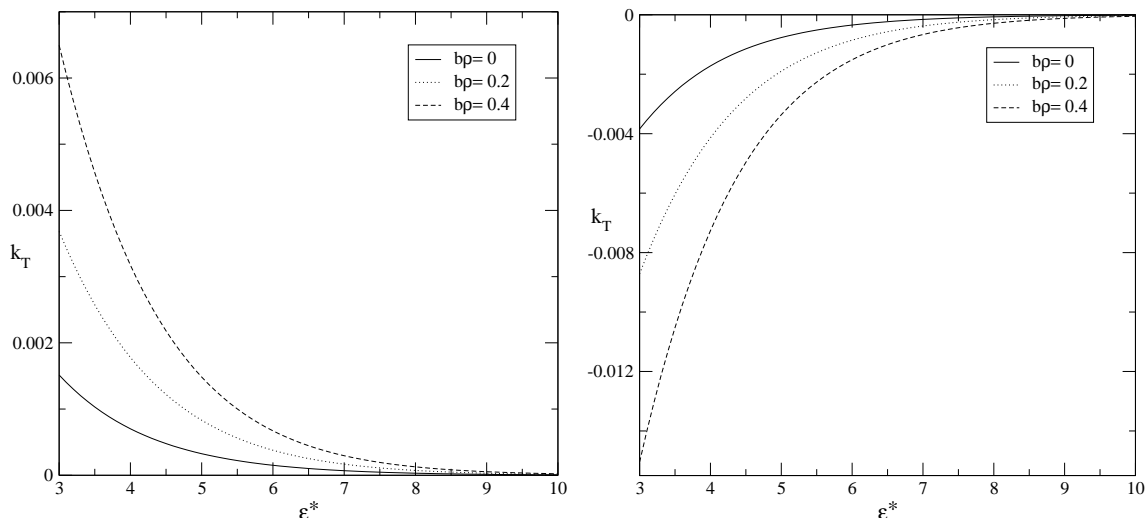


Figura 5.8: Diagrama de  $k_T$ , o coeficiente de razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do fator de adensamento do gás, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

É possível verificar que quando a energia de ativação aumenta, à exceção do coeficiente de difusão, todos os coeficientes tendem a zero. Este comportamento é esperado, pois a seção de choque diminui quando a barreira de energia a ser ultrapassada durante o processo da reação, aumenta. Dessa forma, a contribuição proveniente dessas colisões se torna desprezível para altas energias de ativação e os coeficientes calculados se aproximam dos valores dos coeficientes de transporte de uma mistura gasosa inerte. Em relação ao adensamento do gás, verifica-se que com exceção das viscosidades cisalhante, volumétrica e da condutividade térmica, o aumento da densidade da mistura provoca um aumento no efeito das reações químicas sobre os coeficientes de transporte.

A análise da figura 5.1 conduz à conclusão de que o coeficiente da taxa de reação para o caso exotérmico é maior do que para o caso endotérmico, ao contrário do que ocorre para os demais coeficientes, figuras 5.2 a 5.8. Tal fato demonstra que para o coeficiente da taxa de reação, a energia de ativação da reação é o fator mais relevante, pois uma menor energia de ativação provoca um aumento no valor absoluto deste coeficiente. Para os demais coeficientes, no entanto, a concentração das partículas  $A$  é mais relevante, pois quanto maior a concentração das partículas  $A$ , maior é o efeito da reação química sobre eles.

A verificação das relações de reciprocidade de Onsager foi realizada na fi-

gura 5.9, utilizando como parâmetros o calor de reação  $Q_R^* = 0,811$  para a reação exotérmica e  $Q_R^* = -0,811$  para a reação endotérmica.

Como pode ser observado, o valor do parâmetro  $\Delta$ , expresso pela equação (5.35), plotado em função da energia de ativação adimensional da reação direta pode ser considerado zero. A pequena diferença que aparece entre os coeficientes  $\mathcal{D}'/nkT$  e  $D_{AB}kT/x_Ax_B$  é resultante da precisão numérica utilizada para o cálculo deste parâmetro. Então, é possível concluir que a teoria adotada neste trabalho não viola o princípio referente às relações de reciprocidade de Onsager.

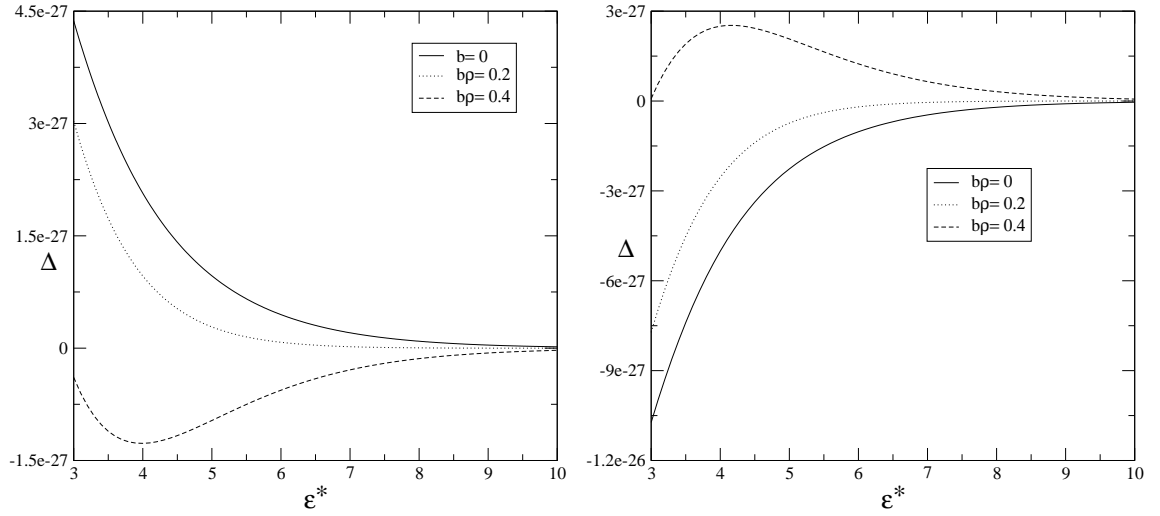


Figura 5.9: Diferença  $\Delta$  como função da energia de ativação  $\varepsilon^*$  e do fator de adensamento da mistura gasosa, quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

## Capítulo 6

# Propagação de Ondas Sonoras e Espalhamento da Luz para Misturas Gasosas Binárias Densas Reativas

Neste capítulo será estudada a propagação do som e o espalhamento da luz na mistura binária reativa reversível  $A + A \rightleftharpoons B + B$ . Nesta análise será considerada que a reação química encontra-se próxima ao estado do equilíbrio químico, sendo que os graus de liberdade interna das partículas são desprezados.

A descrição hidrodinâmica desses problemas é baseada nas leis de conservação da massa, momentum linear e energia, cujas equações constitutivas para o tensor pressão, fluxo de calor, velocidade de difusão e taxa de reação correspondem às leis de Navier-Stokes, Fourier, Fick e Arrhenius, respectivamente. Para o problema da propagação do som é mostrada a influência que as reações exotérmica e endotérmica exercem sobre a velocidade de fase e o coeficiente de atenuação das ondas sonoras, enquanto que para o espalhamento da luz é mostrada a influência que as reações exotérmica e endotérmica exercem sobre as linhas de Rayleigh e Brillouin.

### 6.1 Equações de Balanço Linearizadas

As equações hidrodinâmicas utilizadas para descrever a mistura binária são as equações de balanço (3.24), (3.33) e (3.43). Tais equações de balanço são fechadas considerando os termos constitutivos  $u_i^A$ ,  $P^K$ ,  $P_\alpha^P$ ,  $p_{ij}$  e  $q_i$ , que por sua vez estão relacionados aos campos básicos  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $v_i$  e  $T$ . As equações constitutivas para uma mistura química reativa são dadas por

$$u_i^A = -\frac{D_{AB}}{n_A} \left[ \frac{n_B}{n} \frac{\partial n_A}{\partial x_i} - \frac{n_A}{n} \frac{\partial n_B}{\partial x_i} + \frac{nk_T}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right], \quad (6.1)$$

$$\tau_A = P^K + P^P = n_A^2 \left[ (k_{ch}^f + k_{ch}^b) \mathcal{A}^* + k_{bk} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \right] = l_1 \mathcal{A}^* + l_2 \frac{\partial v_r}{\partial x_r}, \quad (6.2)$$

$$\tau_B = -\tau_A, \quad (6.3)$$

$$p_{ij} = \left[ p - \eta_{bk} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} - \eta_{ch} \mathcal{A} \right] \delta_{ij} - 2\eta_{sh} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad (6.4)$$

$$q_i = -\lambda' \frac{\partial T}{\partial x_i} - \mathcal{D}' \frac{\partial x_A}{\partial x_i}, \quad (6.5)$$

sendo que as equações (6.4) e (6.5) são equivalentes às equações (5.13) e (5.28), respectivamente.

Como o objetivo é estudar a propagação do som e o espalhamento da luz em uma mistura binária densa reativa, a solução para os campos escalares e vetoriais tem a seguinte forma

$$n_A = n_0 x_A + \bar{n}_A, \quad n_B = n_0 x_B + \bar{n}_B, \quad v_i = \bar{v}_i, \quad T = T_0 + \bar{T}. \quad (6.6)$$

Estas expressões representam uma pequena perturbação próxima ao estado de equilíbrio dos campos  $n_A$ ,  $n_B$ ,  $T$  e do valor nulo de  $v_i$ .

Inserindo as equações (6.1) a (6.6) nas equações de balanço (3.24), (3.33) e (3.43) obtém-se as seguintes equações diferenciais parciais lineares

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{n}_A}{\partial t} + n_0 x_A \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} - D_{AB} \left[ x_B \frac{\partial^2 \bar{n}_A}{\partial x_i \partial x_i} - x_A \frac{\partial^2 \bar{n}_B}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{n_0 k_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i \partial x_i} \right] - \frac{2l_1}{n_0} \left( \frac{\bar{n}_A}{x_A} - \frac{\bar{n}_B}{x_B} \right) \\ - l_2 \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0, \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{n}_B}{\partial t} + n_0 x_B \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} + D_{AB} \left[ x_B \frac{\partial^2 \bar{n}_A}{\partial x_i \partial x_i} - x_A \frac{\partial^2 \bar{n}_B}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{n_0 k_T}{T_0} \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i \partial x_i} \right] + \frac{2l_1}{n_0} \left( \frac{\bar{n}_A}{x_A} - \frac{\bar{n}_B}{x_B} \right) \\ + l_2 \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0, \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial t} + \frac{kT}{\rho_0} \left[ \chi_D + \rho_0 \frac{\partial \chi_D}{\partial \rho} \right] \frac{\partial \bar{n}_A}{\partial x_i} + \frac{kT_0}{\rho_0} \left[ \chi_D + \rho_0 \frac{\partial \chi_D}{\partial \rho} \right] \frac{\partial \bar{n}_B}{\partial x_i} + \frac{k}{m} \left[ \chi_D + T_0 \frac{\partial \chi_D}{\partial T} \right] \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} \\ - \frac{\eta_{bk}}{\varrho_0} \frac{\partial^2 \bar{v}_i}{\partial x_j \partial x_j} - \frac{2kT_0}{n_0 \rho_0} \eta_{ch} \left[ \frac{1}{x_A} \frac{\partial \bar{n}_A}{\partial x_i} - \frac{1}{x_B} \frac{\partial \bar{n}_B}{\partial x_i} \right] - \frac{\eta_{sh}}{\varrho_0} \left[ \frac{\partial^2 \bar{v}_i}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_j} \right) \right] = 0, \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} - \frac{2}{3n_0k} \left[ \lambda' \frac{\partial^2 \bar{T}}{\partial x_i \partial x_i} + \frac{x_B \mathcal{D}'}{n_0} \frac{\partial^2 \bar{n}_A}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{x_A \mathcal{D}'}{n_0} \frac{\partial^2 \bar{n}_B}{\partial x_i \partial x_i} \right] + \frac{2\chi_D T_0}{3} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} \\ - \frac{2El_1}{3n_0k} \left( \frac{\bar{n}_A}{n_0 x_A} - \frac{\bar{n}_B}{n_0 x_B} \right) - \frac{El_2}{3n_0k} \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_i} = 0. \end{aligned} \quad (6.10)$$

## 6.2 Propagação do Som

O objetivo desta seção é a busca de uma solução para o sistema de equações diferenciais (6.7) a (6.10), solução esta que corresponde à propagação de ondas harmônicas planas longitudinais de pequena amplitude. As ondas longitudinais se propagam na direção  $x$  com a perturbação dos campos representada pela forma generalizada

$$\bar{\psi}(x, t) = \bar{\psi}(K, \omega) e^{i(Kx - \omega t)}, \quad (6.11)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $K = k_{re} + ik_i$  é o número complexo de onda. A velocidade de fase  $v$  e o coeficiente de atenuação  $\alpha$  são dados em termos do número complexo de onda por

$$v = \frac{\omega}{k_{re}}, \quad \alpha = k_i. \quad (6.12)$$

A inserção da representação (6.11) nas equações lineares (6.7) a (6.10) fornece o conjunto das seguintes equações algébricas complexas

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{n}_A/n_0 x_A \\ \bar{n}_B/n_0 x_B \\ \bar{v}_x/v_0 \\ \bar{T}/T_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (6.13)$$

onde os elementos da matriz acima são encontrados no Apêndice D e  $v_0 = \sqrt{\frac{5kT_0}{m}}$  é a velocidade adiabática do som para uma mistura de gases ideais inertes. O sistema de equações tem uma solução não-trivial se o determinante dos coeficientes para as amplitudes for nulo. Esta condição conduz a uma relação de dispersão  $F(K, \omega) = 0$  que é utilizada para avaliar o número de onda complexo  $K$  como uma função da frequência angular  $\omega$ . Para frequências muito pequenas,  $\omega\tau \ll 1$ , a velocidade de fase reduz-se a velocidade adiabática do som

$$c = \left[ \frac{\partial p}{\partial \rho} + \frac{2T}{3\rho_0} \chi_D \frac{\partial p}{\partial T} \right]^{1/2} = \left[ \frac{kT_0}{m} \left( \mathcal{C}_4 + \frac{2}{3} \mathcal{C}_8 \chi_D \right) \right]^{1/2}, \quad (6.14)$$

onde  $\mathcal{C}_4$  e  $\mathcal{C}_8$  são coeficientes encontrados no Apêndice D.

### 6.3 Espalhamento da Luz

Desde a invenção do laser, o espalhamento da luz tem sido um poderoso método para determinar as propriedades de transporte e termodinâmicas de gases e líquidos. Em um experimento de espalhamento da luz mede-se a dependência temporal da luz espalhada por flutuações que ocorrem na constante dielétrica do meio. Tais eventos são causados por flutuações nas variáveis termodinâmicas como densidade e temperatura. De acordo com Berne e Pecora [53], para uma mistura gasosa, as flutuações na densidade do número de partículas de cada consituente predominam e a intensidade da luz espalhada está diretamente relacionada ao fator de estrutura dinâmica definido por

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\gamma=A}^B \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial n_{\alpha}} \right) \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial n_{\gamma}} \right) \text{Re}[\langle \delta n_{\alpha}(\mathbf{q}, s) \delta n_{\gamma}(\mathbf{q}, 0) \rangle]_{s=i\omega'}. \quad (6.15)$$

Na expressão acima  $\omega$  denota a “mudança de freqüência angular” da luz espalhada,  $\mathbf{q}$  é o vetor de onda da flutuação e  $\epsilon = \epsilon(\mathbf{q}, s)$  é a constante dielétrica local do meio. Além disso,

$$\langle \delta n_{\alpha}(\mathbf{q}, s) \delta n_{\beta}(\mathbf{q}, 0) \rangle = \int_0^{\infty} \int_V \int_V \langle \delta n_{\alpha}(\mathbf{x}', t) \delta n_{\beta}(\mathbf{x}, 0) \rangle e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} e^{-st} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' dt, \quad (6.16)$$

é a transformada de Laplace-Fourier da função de correlação da flutuação da densidade do número de partículas e os parênteses pontiagudos denotam uma média sobre os estados iniciais do sistema.

As funções correlacionadas que aparecem na expressão (6.16) podem ser avaliadas através das equações hidrodinâmicas (6.7) a (6.10), utilizando a hipótese de regressão de Onsager [53] que relaciona a regressão ao equilíbrio de flutuações microscópicas espontâneas à relaxação de processos macroscópicos fora do equilíbrio. Em termos da transformada de Fourier-Laplace, as equações (6.7) a (6.10) podem ser reescritas como

$$(s\mathbf{I} + v_0 q \mathbf{M}(\mathbf{q})) \Psi(\mathbf{q}, s) = \Psi(\mathbf{q}, 0), \quad (6.17)$$

onde  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade e

$$\Psi(\mathbf{q}, s) = \begin{pmatrix} \bar{n}_A(\mathbf{q}, s) \\ \bar{n}_B(\mathbf{q}, s) \\ \bar{v}(\mathbf{q}, s) \\ \bar{T}(\mathbf{q}, s) \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} e^{-st} dt \int_V \begin{pmatrix} \bar{n}_A(\mathbf{x}, t) \\ \bar{n}_B(\mathbf{x}, t) \\ \partial \bar{v}_i(\mathbf{x}, t) / \partial x_i \\ \bar{T}(\mathbf{x}, t) \end{pmatrix} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x}, \quad (6.18)$$

sendo que os elementos da matriz são encontrados no apêndice D.

Em seguida, resolve-se o sistema de equações (6.18) para  $\bar{n}_{\alpha}(\mathbf{q}, s)$ , multiplicando-se a equação resultante por  $\bar{n}_{\gamma}(\mathbf{q}, 0)$  e realizando a média do conjunto de valores

dos estados iniciais do sistema. Considerando a hipótese de regressão de Onsager obtém-se

$$\langle \delta n_\alpha(\mathbf{q}, s) \delta n_\gamma(\mathbf{q}, s) \rangle = [\mathbf{sI} + v_o q \mathbf{M}(\mathbf{q})]_{\alpha\gamma}^{-1} \langle |\delta n_\gamma(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle, \quad (6.19)$$

desde que as flutuações das variáveis termodinâmicas utilizadas para descrever a mistura não sejam correlacionadas.

A equação (6.19) permite concluir que a transformada de Fourier-Laplace das funções correlacionadas temporais (propriedades do sistema fora do equilíbrio) podem ser expressas em termos de um fator dinâmico e das funções de correlação temporais no mesmo período de tempo (propriedades do sistema em equilíbrio). No limite de longos comprimentos de onda é possível obter da teoria de flutuação termodinâmica a seguinte expressão para a função de correlação no mesmo período de tempo

$$\langle |\delta n_\gamma(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle = n_\gamma V, \quad (6.20)$$

com  $V$  denotando o volume da região iluminada na mistura gasosa.

Das equações (6.16) e (6.19) pode-se verificar que o fator de estrutura dinâmica para uma mistura gasosa binária densa reativa é proporcional a

$$S(\mathbf{q}, \omega) \propto \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\gamma=A}^B x_\gamma R \left\{ \left[ i \left( \frac{\omega}{cq} \right) \mathbf{I} + \left( \frac{v_0}{c} \right) \mathbf{M}(\mathbf{q}) \right]_{\alpha\gamma}^{-1} \right\}, \quad (6.21)$$

onde se assume que os constituintes da mistura tem a mesma polarizabilidade atômica. A equação acima demonstra que o fator de estrutura dinâmica pode ser representado em função da frequência reduzida  $\omega/cq$  para diferentes valores de densidade  $b\rho$ , se forem indicados valores para o parâmetro de uniformidade  $y = 1/\tau cq$ , onde  $q$  denota a intensidade do vetor de espalhamento. Desde que o parâmetro de uniformidade determine a razão entre o comprimento da onda luminosa incidente e o livre caminho médio  $\tau c$ , as equações (6.7) a (6.10) podem ser utilizadas para descrever o espalhamento da luz para uma mistura binária densa reativa se a condição  $y \gg 1$  for satisfeita [30], isto é, no limite hidrodinâmico.

O tempo de relaxação efetiva é dado por

$$\tau = \frac{1}{4n_0 d^2} \sqrt{\frac{m}{\pi k T_0}}. \quad (6.22)$$

## 6.4 Resultados e Análises

### 6.4.1 Velocidade de Fase e Coeficiente de Atenuação

Para resolver numericamente a relação de dispersão derivada na Seção 6.2, é necessário especificar os valores da fração molar dos reagentes  $x_A$ , da energia de ativação

da reação direta  $\varepsilon$  e do fator de adensamento  $b\rho$ . A relação entre o calor de reação e a fração molar dos constituintes do sistema é dada pela equação (5.37).

As figuras 6.1 e 6.2 mostram o comportamento do coeficiente de atenuação reduzido  $\alpha v_0/\omega$  e da velocidade de fase reduzida  $v_0/v$  como função da frequência  $\omega\tau$  para uma energia de ativação adimensional da reação direta  $\varepsilon^* = 4$ .

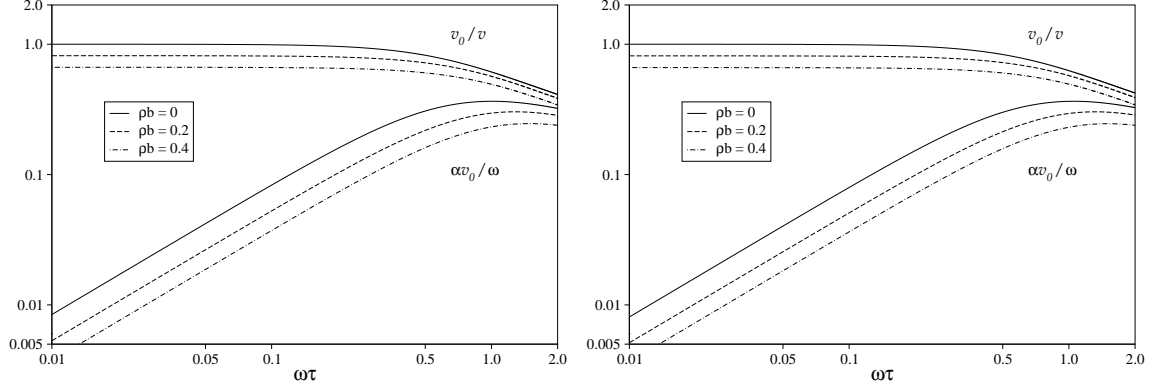


Figura 6.1: Diagrama da velocidade de fase reduzida  $v_0/v$  e do coeficiente de atenuação reduzido  $\alpha v_0/\omega$  como uma função da frequência reduzida  $\omega\tau$  para  $\varepsilon^* = 4$  e quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$ ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

A figura 6.1 demonstra que na região de baixas frequências,  $\omega\tau \ll 1$ , a velocidade de fase reduz-se à velocidade adiabática do som, dada pela expressão (6.14), enquanto que o coeficiente de atenuação por comprimento de onda decresce linearmente com a frequência reduzida em escala logarítmica. Além disso, quando a densidade do gás aumenta, a velocidade de fase também aumenta, enquanto que o coeficiente de atenuação decresce. Na região de relaxação,  $\omega\tau \approx 1$ , a velocidade de fase aumenta com o aumento da frequência de oscilação. No entanto, o acréscimo da velocidade de fase torna-se menor quando a mistura torna-se mais densa. Em relação ao coeficiente de atenuação, a figura 6.1 demonstra que este coeficiente tem um valor máximo quando a frequência de oscilação aproxima-se do tempo de relaxação efetiva, um comportamento que é praticamente independente da densidade da mistura e do tipo de reação. O aumento na velocidade de fase ocorre devido ao acréscimo da pressão da mistura, quando a densidade aumenta, vide equações (4.19) e (6.14).

Para a obtenção da figura 6.2, foram definidas as seguintes quantidades

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{v_{0,6} - v_{0,4}}{v_{0,5}} \quad \text{e} \quad \frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\alpha_{0,6} - \alpha_{0,4}}{\alpha_{0,5}}, \quad (6.23)$$

onde os índices subscritos referem-se à fração molar do constituinte  $A$  na mistura e o valor  $x_A = 0,5$  refere-se a uma mistura gasosa binária inerte, desde que a energia de formação dos reagentes e dos produtos seja a mesma e os constituintes tornem-se indistinguíveis.

A figura 6.2 demonstra que na região de baixa frequência os desvios relativos na velocidade de fase são desprezíveis para todos os valores de adensamento



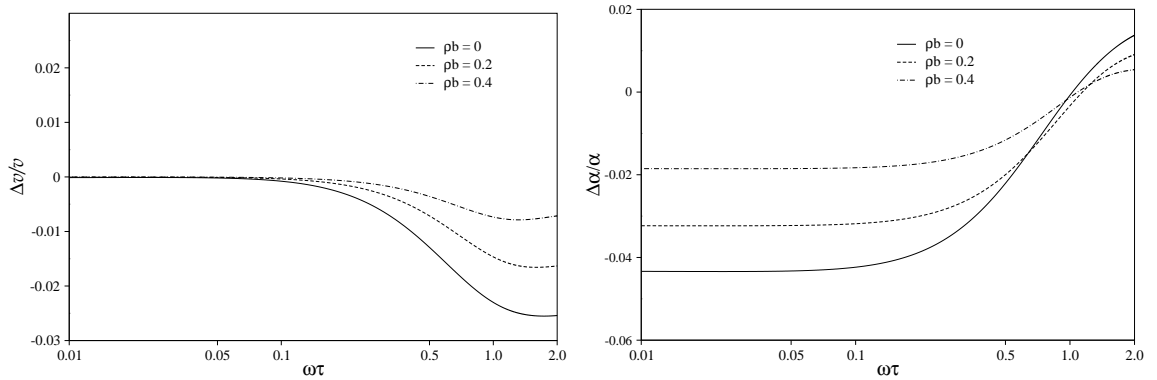


Figura 6.2: Diagrama dos desvios relativos: (esquerda) da velocidade de fase reduzida  $v_0/v$ ; (direita) do coeficiente de atenuação reduzido  $\alpha v_0/\omega$ , como uma função da frequência reduzida  $\omega\tau$  para  $\varepsilon^* = 4$ .

do gás. Com o acréscimo da frequência sonora, a velocidade de fase da reação exotérmica é maior do que a velocidade de fase da reação endotérmica. Além disso, com o acréscimo da densidade da mistura, os desvios relativos da velocidade de fase tornam-se menores indicando que os efeitos relacionados às reações químicas são mais importantes a baixas densidades. Em relação ao coeficiente de atenuação, o comportamento é semelhante ao obtido para a velocidade de fase, contudo o desvio relativo do coeficiente de atenuação muda o sinal na região  $\omega\tau \approx 1$ . Esta mudança de sinal indica que na região de altas frequências o coeficiente de atenuação do som é menor para as reações químicas exotérmicas.

#### 6.4.2 Espectro de Espalhamento da Luz

As equações hidrodinâmicas (6.7) a (6.10) descrevem a evolução temporal e o decaimento de flutuações térmicas espontâneas no equilíbrio em um mistura gasosa reativa quando a condição  $y \gg 1$  é válida. Neste caso o espectro do espalhamento da luz tem a forma típica de Rayleigh-Brillouin. A linha central, linha de Rayleigh, resulta do espalhamento quase-elástico devido às flutuações de entropia e concentração, enquanto as linhas de Brillouin resultam do espalhamento inelástico devido às flutuações da pressão adiabática à entropia constante, conforme [28]. A largura das linhas de Rayleigh e Brillouin dependem dos coeficientes de transporte da mistura e os picos de Brillouin são proporcionais à velocidade adiabática do som.

Nas figuras 6.3 e 6.4 são mostrados os espectros de Rayleigh-Brillouin como uma função da frequência reduzida  $\omega/cq$  para  $y = 7$ . Nessas figuras a energia de ativação adimensional da reação direta é  $\varepsilon^* = 4$ .

A figura 6.3 demonstra que para as reações exotérmica e endotérmica à medida que a densidade aumenta, a intensidade das linhas de Rayleigh e Brillouin aumentam e tornam-se mais estreitas. A influência que as reações químicas exercem sobre o espalhamento da luz na mistura pode ser melhor observada plotando o desvio

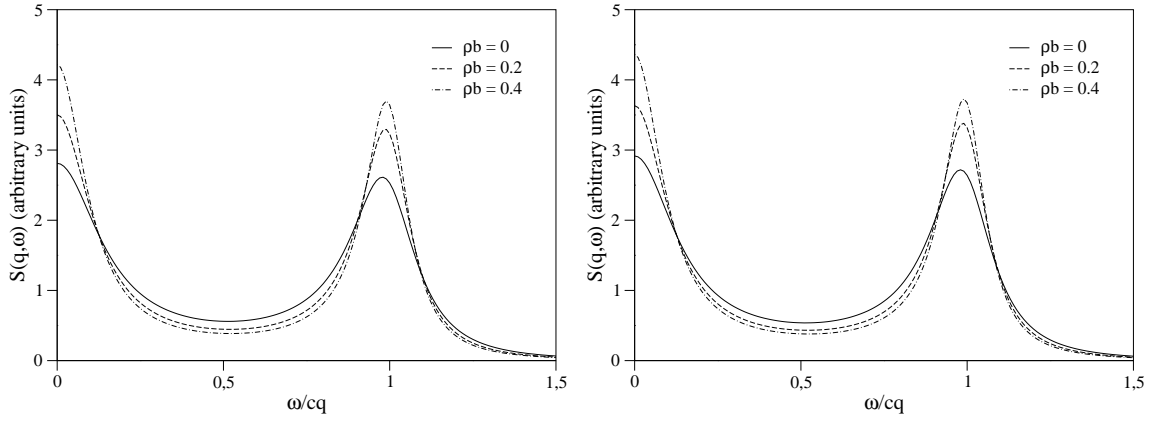


Figura 6.3: Diagrama do espectro de espalhamento da luz como função da frequência reduzida  $\omega/cq$  para  $\varepsilon^* = 4$  e  $y = 7$ , quando: (esquerda)  $Q_R^* = 0,811$  ; (direita)  $Q_R^* = -0,811$ .

relativo dado por

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{S(\mathbf{q}, \omega)_{0,6} - S(\mathbf{q}, \omega)_{0,4}}{S(\mathbf{q}, \omega)_{0,5}}, \quad (6.24)$$

onde  $S(\mathbf{q}, \omega)_{0,5}$  é o fator de estrutura dinâmica quando a mistura gasosa é inerte, com  $x_A = 0,5$ .

A figura 6.4 mostra que assim como na propagação do som, a influência das reações químicas sobre as linhas de Rayleigh e Brillouin torna-se menos uniforme quando a mistura fica mais densa.

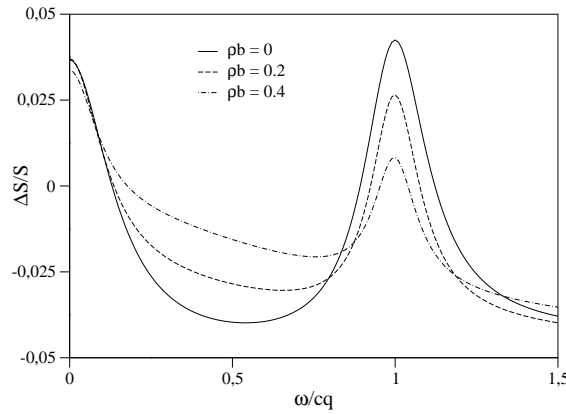


Figura 6.4: Diagrama do desvio relativo  $\Delta S/S$  como função da frequência reduzida  $\omega/cq$  para  $\varepsilon^* = 4$  e  $y = 7$ .

# Capítulo 7

## Colisões Reativas Inelásticas em Sistemas Gasosos Binários Rarefeitos

Neste capítulo é realizada a descrição das modificações na função de distribuição de partículas, na taxa de reação e na produção de energia pelas partículas de um sistema gasoso binário rarefeito, onde ocorrem reações químicas cuja seções de choque reativas possuem os coeficientes normais de restituição dados por  $e_A \approx 1 - \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2}$  e  $e_B \approx 1 + \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)^2}$ .

### 7.1 Princípio da Reversibilidade Microscópica

No caso em que as colisões reativas são inelásticas com coeficientes normais de restituição  $e_A \approx 1 - \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2}$  e  $e_B \approx 1 + \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)^2}$ , as seguintes relações, provenientes do Jacobiano da transformação das velocidades, são verificadas

$$g_B d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_B d\mathbf{c}_{B_1} = e_A^2 g_A d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_{A_1} \quad (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) = e_A (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) \quad (7.1)$$

onde  $d\mathbf{k}_\alpha = \sin\theta_\alpha d\theta_\alpha d\varphi$  representa elementos de ângulos sólidos com  $\alpha = A, B$ .

Os eventos reativos direto e reverso estão relacionados entre si através do **princípio da reversibilidade microscópica** [38, 41], baseado na invariância por inversão temporal das equações de movimento da mecânica clássica e da mecânica quântica,

$$g_B (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_B d\mathbf{c}_{B_1} = e_A g_A (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_{A_1}. \quad (7.2)$$

O ângulo  $\theta_\alpha$  para as colisões reativas pode variar de  $0 \leq \theta_\alpha \leq \arccos \sqrt{\frac{4kT\varepsilon^*}{mg_\alpha^2}}$ , sendo que quando  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , a colisão é tangencial e a reação tem baixa probabilidade de ocorrer.

As colisões reativas são caracterizadas por possuírem duas seções de choque, uma para a reação direta,  $\sigma_A^*$ , e outra para a reação reversa,  $\sigma_B^*$ . Se a seção de choque reativa for do tipo degrau,  $\sigma_B^* = \sigma_A^*$ .

O potencial utilizado é o da esfera rígida, expresso pela equação (2.34).

## 7.2 Equação de Boltzmann

A equação de Boltzmann para este caso pode ser escrita como

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \mathcal{Q}^E + \mathcal{Q}^R, \quad (7.3)$$

em que  $\mathcal{Q}^E$  e  $\mathcal{Q}^R$  são os termos de colisões elásticas e reativas, respectivamente.

A variação do número de moléculas  $\alpha$  no elemento de volume do espaço de fase  $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}$  devido às colisões elásticas ( $\alpha - A, \alpha - B$ ) é encontrada na literatura [2,3], sendo que esta expressão é a mesma dada em (2.43).

Em relação à variação do número de moléculas  $\alpha$  em virtude das colisões reativas, caso a reação seja reversível do tipo (2.20), as integrais que descrevem os processos reativos são dadas por

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_A^R &= \int \left[ f_B f_{B_1} \sigma_B^* e_A \frac{g_A}{g_B} - f_A f_{A_1} \sigma_A^* \right] (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_{A_1}, \\ \mathcal{Q}_B^R &= \int \left[ f_A f_{A_1} \sigma_A^* e_B \frac{g_B}{g_A} - f_B f_{B_1} \sigma_B^* \right] (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_{B_1}, \end{aligned} \quad (7.4)$$

Os modelos utilizados para as seções de choque reativas são o degrau e o de linha-dos-centros [54], representados respectivamente por

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha^* &= \begin{cases} 0, & \varepsilon_\alpha < \gamma^*, \\ \text{dr}^2, & \varepsilon_\alpha > \gamma^*, \end{cases} \\ \sigma_\alpha^* &= \begin{cases} 0, & \varepsilon_\alpha < \gamma^*, \\ \text{dr}^2 \left(1 - \frac{\gamma^*}{\varepsilon_\alpha}\right), & \varepsilon_\alpha > \gamma^*. \end{cases} \end{aligned} \quad (7.5)$$

sendo:  $\text{dr}$  - o valor médio dos diâmetros das moléculas que participam da colisão reativa;  $\gamma^*$  a energia de ativação adimensional em unidades de  $kT$ , que pode ser direta ou reversa,  $\varepsilon^*$  e  $\varepsilon_r^*$ , respectivamente e  $\varepsilon_\alpha$  a energia translacional relativa inicial do constituinte  $\alpha$ . Posteriormente se considera que  $\text{dr} = d$ , ou seja, o diâmetro reativo é igual ao diâmetro elástico, além disso

$$\varepsilon_\alpha = \frac{m(\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^2}{4kT}, \quad \varepsilon^* \equiv \frac{\varepsilon}{kT}, \quad \varepsilon_r^* \equiv \varepsilon^* + Q_R^*, \quad Q_R^* = \frac{Q_R}{kT}. \quad (7.6)$$

É importante frisar que  $\varepsilon_\alpha$  é a energia translacional do constituinte  $\alpha$  na direção da linha que une o centro das duas partículas durante uma colisão inelástica. Caso essa energia seja menor que a energia de ativação da reação, não ocorre reação química.

### 7.3 Equação de Transporte e Equações de Balanço

O estado macroscópico do sistema gasoso binário rarefeito reativo pode ser descrito pelos campos escalares: densidade parcial do número de partículas  $n_\alpha$ , densidade parcial de energia interna  $\rho_\alpha \epsilon_\alpha$  e velocidade da mistura  $v_i$ . Os campos são definidos em termos da função de distribuição  $f_\alpha$  pelas equações (3.27)-(3.28)<sub>a</sub>. Além disso, assume-se que a densidade de energia interna do constituinte  $\alpha$  é dado por  $\rho_\alpha \epsilon_\alpha = 3n_\alpha kT/2$ , pela imposição de que os dois constituintes da mistura estão com a mesma temperatura, que por sua vez é a temperatura da mistura  $T$ .

As equações de balanço dos campos macroscópicos são obtidas através da equação de transferência, que é determinada pela multiplicação da equação de Boltzmann (7.3), na ausência de forças externas  $F_i^\alpha$ , por uma função arbitrária  $\psi_\alpha \equiv \psi(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$  com posterior integração da equação resultante sobre todos os valores de  $\mathbf{c}_\alpha$ ,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \int \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \sum_{\beta=A}^B \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\beta d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha \\ &+ \int \frac{\psi_\alpha + \psi_{\alpha_1}}{2} \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha f_{\alpha_1} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha, \quad \text{com } \gamma \neq \alpha = A, B. \end{aligned} \quad (7.7)$$

A soma da equação (7.7) sobre todos os constituintes fornece a equação de transferência da mistura,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha=A}^B \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\alpha=A}^B \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \sum_{\alpha=A}^B \int \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\alpha=A}^B \sum_{\beta=A}^B \int (\psi'_\alpha + \psi'_\beta - \psi_\alpha - \psi_\beta) [f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha \\ &+ \frac{1}{2} \int (\psi_\alpha + \psi_{\alpha_1} - \psi_\gamma - \psi_{\gamma_1}) \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha f_{\alpha_1} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha, \end{aligned} \quad (7.8)$$

em que as propriedades de simetria dos termos de colisão são utilizadas à obtenção das equações (7.7) e (7.8).

A equação de balanço para a densidade do número parcial de partículas é obtida quando  $\psi_\alpha = 1$  é substituída na equação de transferência (7.8),

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (n_\alpha u_i^\alpha + n_\alpha v_i) = \tau_\alpha = \int \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha f_{\alpha_1} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (7.9)$$

sendo que  $\tau_\alpha$  é o termo de produção da densidade do número parcial de partículas devido à reação química e  $\tau_A = -\tau_B$ .

Quando  $\psi_\alpha = mc_i^\alpha$  é substituída na equação de transferência (7.8), obtém-se a equação da densidade de momento linear da mistura,

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (p_{ij} + \rho v_i v_j) = 0, \quad (7.10)$$

sendo que  $p_{ij}$  é o tensor pressão da mistura que é dado em termos do tensor pressão parcial  $p_{ij}^\alpha$

$$p_{ij}^\alpha = \int m \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad \text{e} \quad p_{ij} = \sum_{\alpha=A}^B p_{ij}^\alpha. \quad (7.11)$$

A equação de balanço para a densidade de energia parcial interna é obtida quando  $\psi_\alpha = m\xi_\alpha^2/2$  é substituída na equação de transferência (7.8),

$$\frac{3}{2} \frac{\partial n_\alpha kT}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( q_i^\alpha + \frac{3}{2} n_\alpha kT v_i \right) - \frac{\rho_\alpha}{\rho} u_i^\alpha \left( \rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} \right) + (p_{ij}^\alpha + \rho_\alpha u_j^\alpha v_i) \frac{\partial v_j}{\partial x_i} = \zeta_\alpha. \quad (7.12)$$

Na equação acima, o fluxo de calor  $q_i^\alpha$  do consituinte  $\alpha$  e o correspondente fluxo de calor da mistura  $q_i$  são definidos por

$$q_i^\alpha = \int \frac{1}{2} m \xi_\alpha^2 \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \quad \text{e} \quad q_i = \sum_{\alpha=A}^B q_i^\alpha. \quad (7.13)$$

Além disso,  $\zeta_\alpha$  é o termo de produção da densidade parcial de energia interna devido à transferência de energia entre os constituintes do sistema,

$$\begin{aligned} \zeta_\alpha = & \sum_{\alpha=A}^B \int \frac{1}{2} (\xi_\alpha'^2 - \xi_\alpha^2) f_\alpha f_\beta d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha \\ & + \int \frac{m}{4} (\xi_\alpha^2 + \xi_{\alpha_1}^2) \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \sigma_\gamma^* \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha f_{\alpha_1} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \quad (7.14)$$

Utilizando as equações (2.24), (2.25) e (7.9) é possível mostrar que  $\zeta_B = -\zeta_A - Q_R \tau_A/2$ .

## 7.4 Função de Distribuição

Um sistema gasoso reativo pode encontrar-se em dois estágios bem distintos: no estado inicial da reação química, onde a afinidade química tende ao infinito e no estágio final da reação química, onde a afinidade química tende a zero. Cada estado reativo deve ser analisado de forma diferente, uma vez que no primeiro caso os eventos reativos são de mesma ordem das derivadas materiais temporais da concentração,

velocidade e temperatura, mas no segundo caso, os eventos reativos são da mesma ordem de frequência dos eventos elásticos.

A equação de Boltzmann (7.3) quando o sistema gasoso está no estágio inicial da reação química ( $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ ) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f_\alpha + \Theta \xi_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} - \int \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha f_{\alpha_1} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} \\ = \frac{1}{\Theta} \sum_{\alpha=A}^B \int \left[ f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta \right] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\beta, \quad \text{com } \alpha \neq \gamma, \end{aligned} \quad (7.15)$$

onde  $\Theta$  é um parâmetro da ordem do número de Knudsen ( $\Theta = Kn_E/Kn_R = \lambda_E/\lambda_R$ ) e o operador  $\mathcal{D} = \partial/\partial t + v_i \partial/\partial x_i$  é chamado de derivada material temporal. Os termos  $Kn_E$  e  $Kn_R$  são os números de Knudsen relacionados aos eventos elásticos e reativos, respectivamente;  $\lambda_E$  e  $\lambda_R$  são os livres caminhos médios relacionados às colisões elásticas e reativas, respectivamente. A aplicação do método de Chapman-Enskog permite escrever a função distribuição e a derivada material temporal como

$$f_\alpha = f_\alpha^M + \Theta f_\alpha^{(0)} + \Theta^2 f_\alpha^{(1)} + \dots, \quad \mathcal{D} = \mathcal{D}^{(0)} + \Theta \mathcal{D}^{(1)} + \Theta^2 \mathcal{D}^{(2)} + \dots \quad (7.16)$$

Inserindo a expansão (7.16) na equação (7.15) e igualando os termos de mesma ordem em  $\Theta$  obtém-se a equação integral

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(0)} f_\alpha^{(0)} - \int \left[ f_\gamma^M f_{\gamma_1}^M \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha^M f_{\alpha_1}^M \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} = \\ \sum_{\alpha=A}^B \int \left[ f_\alpha^{(0)'} f_\beta^{(0)'} - f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} \right] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta, \quad \text{com } \gamma \neq \alpha = A, B. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Iremos supor que a função de distribuição das partículas tem a forma

$$f_\alpha^{(0)} = f_\alpha^M \left[ 1 + a_1^\alpha \left( \frac{3}{2} - \beta \xi_\alpha^2 \right) + a_2^\alpha \left( \frac{15}{8} - \frac{5\beta \xi_\alpha^2}{2} + \frac{\beta^2 \xi_\alpha^4}{2} \right) \right], \quad (7.18)$$

com  $f_\alpha^M = n_\alpha \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta \xi_\alpha^2}$ , sendo  $\beta = m/2kT$ ,  $a_1^\alpha \equiv 0$  e  $a_2^\alpha$  os coeficientes escalares a serem determinados.

A obtenção da relação  $a_1^\alpha \equiv 0$  é realizada através da introdução da equação (7.18) na equação (3.39)<sub>a</sub> com posterior integração em  $d\mathbf{c}_\alpha$ .

As relações a seguir são obtidas através das equações de balanço (7.9), (7.10) e (7.12)

$$\mathcal{D}^{(0)} n_\alpha = \tau_\alpha^M, \quad \mathcal{D}^{(0)} v_i = 0, \quad \frac{3}{2} k \mathcal{D}^{(0)} (n_\alpha T) = \zeta_\alpha^M, \quad (7.19)$$

onde as expressões para  $\tau_\alpha^M$  e  $\zeta_\alpha^M$  para ambas as seções de choque reativas são encontradas no Apêndice E. Os termos relacionados aos gradientes da temperatura, da velocidade e da concentração não são analisados neste trabalho.

Para se determinar os coeficientes  $a_2^\alpha$  procede-se da seguinte forma, multiplica-se a equação integral (7.17) por  $\beta\xi_\alpha^4$  e integra-se em  $d\mathbf{c}_\alpha$ . Os resultados obtidos para as equações resultantes dos constituintes A e B são empregados na determinação destes coeficientes. Como na teoria proposta o calor de reação é considerado pequeno, os termos que envolvem produtos de  $Q_R^*$  com  $a_2^\alpha$  são desprezados.

Os resultados obtidos para as integrais elásticas e integrais reativas para ambas as seções de choque reativas, quando  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$ , e para os coeficientes  $a_2^\alpha$  são encontrados no Apêndice E.

Quando o sistema gasoso reativo está no estágio final das reações químicas, a afinidade química tende a zero,  $\mathcal{A} \rightarrow 0$ , e neste caso a equação de Boltzmann pode ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{D}f_\alpha + \Theta\xi_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \frac{1}{\Theta} \left\{ \sum_{\alpha=A}^B \int [f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_{\beta\alpha}) d\mathbf{k}_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta \right. \\ \left. + \int \left[ f_\gamma f_{\gamma_1} \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha f_{\alpha_1} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1} \right\}, \quad \text{com } \gamma \neq \alpha = A, B, \quad (7.20) \end{aligned}$$

onde os eventos reativos têm a mesma ordem de frequência dos eventos elásticos. A aplicação do método de Chapman-Enskog permite escrever a função distribuição e a derivada material temporal como

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} + \Theta f_\alpha^{(1)} + \Theta^2 f_\alpha^{(2)} + \dots, \quad \mathcal{D} = \mathcal{D}^{(0)} + \Theta \mathcal{D}^{(1)} + \Theta^2 \mathcal{D}^{(2)} + \dots \quad (7.21)$$

sendo

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta\xi_\alpha^2} \left[ 1 + a_1^\alpha \left( \frac{3}{2} - \beta\xi_\alpha^2 \right) + a_2^\alpha \left( \frac{15}{8} - \frac{5\beta\xi_\alpha^2}{2} + \frac{\beta^2\xi_\alpha^4}{2} \right) \right], \quad (7.22)$$

com  $\beta = m/2kT$ ,  $a_1^\alpha \equiv 0$  e  $a_2^\alpha$  são os coeficientes escalares a serem determinados.

Inserindo a expansão (7.22) na equação (7.20) e igualando os termos de mesma ordem em  $\Theta$  obtém-se a equação integral

$$\begin{aligned} \mathcal{D}^{(0)} f_\alpha^{(0)} = \sum_{\alpha=A}^B \int [f_\alpha^{(0)'} f_\beta^{(0)'} - f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\beta \\ + \int \left[ f_\gamma^{(0)} f_{\gamma_1}^{(0)} \sigma_\gamma^* e_\alpha \frac{g_\alpha}{g_\gamma} - f_\alpha^{(0)} f_{\alpha_1}^{(0)} \sigma_\alpha^* \right] (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_{\alpha_1}, \quad \text{com } \gamma \neq \alpha = A, B. \quad (7.23) \end{aligned}$$

As relações expressas a seguir, oriundas da equação de Boltzmann, são obtidas através das equações de balanço (7.9), (7.10) e (7.12)



$$\mathcal{D}^{(0)}n_\alpha = \tau_\alpha^{(0)}, \quad \mathcal{D}^{(0)}v_i = 0, \quad \frac{3}{2}k\mathcal{D}^{(0)}(n_\alpha T) = \zeta_\alpha^{(0)}. \quad (7.24)$$

A obtenção dos coeficientes  $a_1^\alpha$  e  $a_2^\alpha$  segue o mesmo procedimento utilizado para o caso mencionado anteriormente, sendo que os resultados encontrados para as integrais reativas são encontrados no Apêndice E.

## 7.5 Taxa de Reação

A introdução da equação (7.16) na expressão para a taxa de reação, equação (7.9), para o caso em que a afinidade química tende ao infinito, para ambas as seções de choque reativas aqui utilizadas, degrau e linha-dos-centros, conduz aos seguintes resultados, respectivamente

$$\begin{aligned} \tau_A^{(0)} &= \frac{1}{4}n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left\{ -16 + a_2^A(1 + 4\varepsilon^* - 4\varepsilon^{*2}) \right\}, \\ \tau_A^{(0)} &= \frac{1}{4}n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left\{ -16 + 16\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} + a_2^A(1 - 4\varepsilon^* + 3\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*}) \right\}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Os termos relativos ao constituinte  $B$  são desprezados uma vez que os eventos reativos entre esses constituintes são desprezados em virtude da grande afinidade química. De fato, da equação (2.11) obtém-se  $n_B^2 = n_A^2 e^{-\mathcal{A}^*} e^{Q_R^*}$ , o que indica que no estágio inicial da reação química os eventos reativos reversos podem ser desprezados.

No entanto, para o estágio final da reação química, a afinidade química tende a zero ( $\mathcal{A} \ll 1$ ) e há eventos reativos diretos e reversos, pois  $e^{-\mathcal{A}^*} = 1 - \mathcal{A}^*$  e  $n_B^2 = n_A^2 e^{Q_R^*}$ . Neste caso, o sistema encontra-se próximo ao estado de equilíbrio químico e a expressão à taxa de reação para ambas as seções de choque reativas, degrau e linha-dos-centros são obtidas pela inserção da equações (7.21)<sub>a</sub> à equação (7.9), fornecendo respectivamente

$$\begin{aligned} \tau_A^{(0)} &= \frac{1}{4}n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left\{ a_2^A(1 + 4\varepsilon^* - 4\varepsilon^{*2}) - a_2^B(1 + 4\varepsilon_B^* - 4\varepsilon_r^{*2}) \right\}, \\ \tau_A^{(0)} &= \frac{1}{4}n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left\{ 16\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} - 16\varepsilon_r^* Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*} \right. \\ &\quad \left. + a_2^A(1 - 4\varepsilon^* + 3\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*}) - a_2^B(1 - 4\varepsilon_r^* + 3\varepsilon_r^* Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*}) \right\}. \end{aligned} \quad (7.26)$$

## 7.6 Produção da Densidade de Energia

A inserção da equação (7.16) na expressão para o termo de produção de energia, equação (7.14), considerando o caso em que a afinidade química tende ao infinito,

para ambas as seções de choque reativas aqui utilizadas, degrau e linha-dos-centros, conduz aos seguintes resultados, respectivamente

$$\begin{aligned}
\zeta_A^{(0)} &= n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T (a_2^B - a_2^A) - \frac{1}{16} n_A^2 d r^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T e^{-\varepsilon^*} [112 + 32\varepsilon^* \\
&\quad + a_2^A (29 + 42\varepsilon^* + 20\varepsilon^{*2} + 8\varepsilon^{*3})], \\
\zeta_A^{(0)} &= n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T (a_2^B - a_2^A) - \frac{1}{16} n_A^2 d r^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T e^{-\varepsilon^*} \{ [112 - 80\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} \\
&\quad - a_2^A (29 + 28\varepsilon^* + 8\varepsilon^{*2} + 13\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*})] \}. \tag{7.27}
\end{aligned}$$

Nos resultados acima, os eventos reativos entre as partículas  $B$  são desprezados pois o sistema encontra-se no estágio inicial da reação química, onde a afinidade química é muito grande, isto é, tende ao infinito.

Para a situação em que o sistema reativo encontra-se próximo ao equilíbrio químico, a introdução da equação (7.21)<sub>a</sub> na equação (7.14) conduz aos seguintes resultados para o termo de produção da densidade de energia, quando são consideradas as seções de choque reativas degrau e linha-dos-centros, respectivamente,

$$\begin{aligned}
\zeta_A^{(0)} &= n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T (a_2^B - a_2^A) + \frac{1}{16} n_A^2 d r^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T e^{-\varepsilon^*} \{ [(32\varepsilon_r^* - 32\varepsilon^*) - 32Q_R^* \\
&\quad + 8Q_R^{*2} Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*} + a_2^B (29 + 20\varepsilon_r^{*2} + 42\varepsilon_r^* - 4Q_R^{*2} + 2Q_R^* - 8Q_R^* \varepsilon_r^{*2} + 8\varepsilon_r^{*3} \\
&\quad + \frac{3}{2} Q_R^{*2} Ei(\varepsilon_r^*) + 2Q_R^{*2} \varepsilon_r^* + 8Q_R^* \varepsilon_r^*)] - a_2^A [29 + 42\varepsilon^* + 20\varepsilon^{*2} + 8\varepsilon^{*3}] \}, \\
\zeta_A^{(0)} &= n_A n_B d^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T (a_2^B - a_2^A) + \frac{1}{16} n_A^2 d r^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T e^{-\varepsilon^*} \{ [-32Q_R^* - 8Q_R^{*2} \\
&\quad + (32Q_R^* \varepsilon_r^* + 8Q_R^{*2} \varepsilon_r^* - 80\varepsilon_r^* + 8Q_R^{*2}) Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*} + a_2^B \left[ 29 - \frac{11}{2} Q_R^{*2} + 2Q_R^* + 8\varepsilon_r^{*2} \right. \\
&\quad \left. + 28\varepsilon_r^* - 8Q_R^* \varepsilon_r^* + \left( \frac{15}{2} Q_R^{*2} \varepsilon_r^* + 13\varepsilon_r^* + 6Q_R^* \varepsilon_r^* + \frac{3}{2} Q_R^{*2} \right) Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*} \right] \\
&\quad \left. - [-80\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} + a_2^A (29 + 28\varepsilon^* + 8\varepsilon^{*2} + 13\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*})] \} \}. \tag{7.28}
\end{aligned}$$

## 7.7 Resultados e Análises

A aplicação da teoria desenvolvida neste capítulo far-se-á mediante a análise do comportamento do desvio da função de distribuição das partículas  $A$ , da taxa de reação das partículas  $A$  e da produção da densidade de energia das partículas  $A$  e  $B$  para as situações em que a afinidade química é muito grande (estágio inicial da reação química) e para aquelas em que a afinidade química é muito pequena (estágio

final das reação química, ou seja, estado próximo ao estado de equilíbrio químico). A análise desses coeficientes será realizada através da utilização de duas seções de choque reativas, a degrau e a linha-dos-centros.

Para os coeficientes da taxa de reação e produção da densidade de energia, a análise será feita através da adimensionalização desses coeficientes, de tal forma se que possa verificar a contribuição do calor de reação e da energia de ativação da reação direta nesses coeficientes. Para a análise da função de distribuição será considerada a energia de ativação adimensional da reação direta  $\varepsilon^* = 4$ , sendo que esta será feita através do parâmetro  $x = \sqrt{\beta\xi_\alpha^2}$ .

As seguintes quantidades adimensionais são definidas para os coeficientes de transporte

$$\tau_A^* = \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} \frac{\tau_A^{(0)}}{n_A d^2}, \quad \zeta_A^* = \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} \frac{\zeta_A^{(0)}}{n_A^2 d^2 kT}, \quad \zeta_B^* = \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} \frac{\zeta_B^{(0)}}{n_A^2 d^2 kT}, \quad (7.29)$$

sendo que a função de distribuição das partículas  $A$  é definida a seguinte quantidade adimensional

$$\Delta f_A^* = \frac{\pi^{3/2} \Delta f_A^{(0)}}{n_A \beta^{3/2}} \quad \text{com} \quad \Delta f_A = n_\alpha \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta\xi_\alpha^2} \left[ a_2^\alpha \left( \frac{15}{8} - \frac{5\beta\xi_\alpha^2}{2} + \frac{\beta^2\xi_\alpha^4}{2} \right) \right]. \quad (7.30)$$

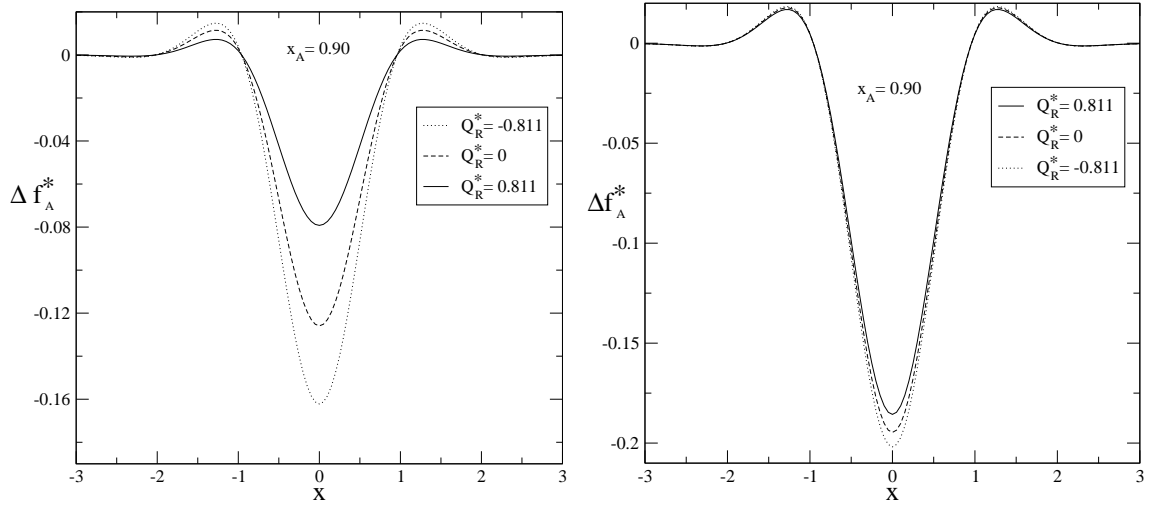


Figura 7.1: Diagrama de  $\Delta f_A^*$ , o desvio da função de distribuição das partículas  $A$ , em função do parâmetro adimensional  $\sqrt{\beta\xi_\alpha^2}$  e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

Na análise das quantidades aqui propostas, quatro parâmetros devem ser considerados: (i) a energia de ativação da reação direta,  $\varepsilon$ ; (ii) a fração molar de

cada constituinte do sistema, por exemplo do constituinte  $A$ ,  $x_A$ ; (iii) o calor de reação da mistura,  $Q_R$  e (iv) a seção de choque reativa utilizada, degrau ou linha-dos-centros. Além disso, deve-se levar em consideração o estágio em que se encontra a reação química: grande afinidade química ou pequena afinidade química.

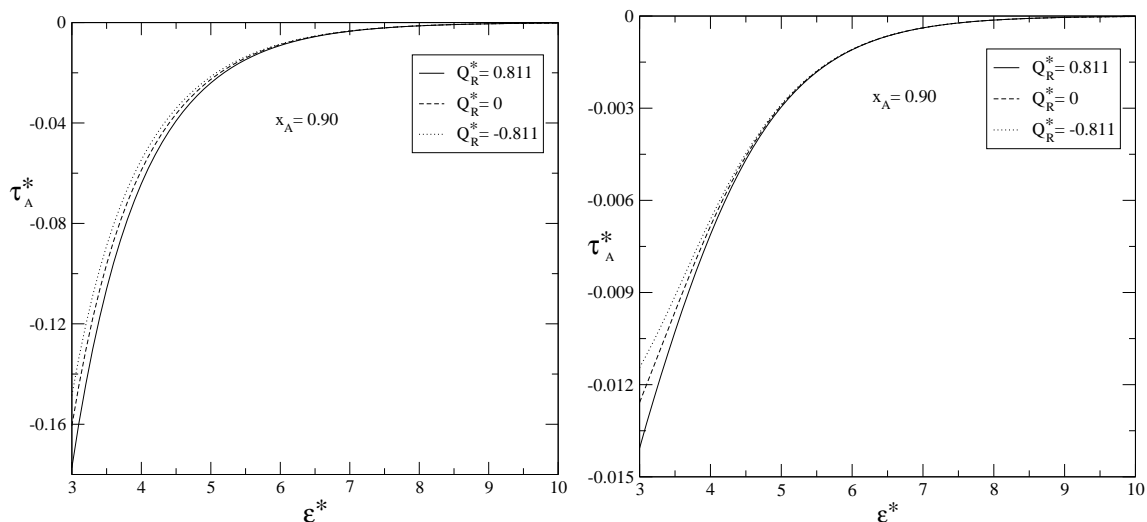


Figura 7.2: Diagrama de  $\tau_A^*$ , o coeficiente adimensional da taxa de reação das partículas  $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

Como a mistura é binária, a fração molar  $x_A$  é suficiente para caracterizar o gás, pois  $x_B = 1 - x_A$ . Em relação à energia de ativação direta,  $\varepsilon$ , há uma relação entre o calor de reação e a diferença entre as energias de ativação dada por (7.6). Em todos os casos analisados considera-se que  $|Q_R| \ll \varepsilon$ .

Para o caso em que as colisões reativas são bem menos frequentes que as colisões elásticas, considerou-se que  $x_A = 0,90$  e  $Q_R^* = 0$ ,  $Q_R^* = -0,811$  (reação endotérmica) e  $Q_R^* = 0,811$  (reação exotérmica). Para o caso oposto, em que as colisões reativas são tão frequentes quanto as elásticas, considerou-se que  $x_A = 0,40$  (caso exotérmico, isto é,  $Q_R^* = 0,811$ ),  $x_A = 0,60$  (caso endotérmico, isto é,  $Q_R^* = -0,811$ ) e  $x_A = 0,50$  (calor de reação nulo,  $Q_R^* = 0$ ), o vínculo entre as frações molares dos constituintes do sistema reativo e o calor de reação é dado pela equação (5.37). Tais escolhas para o calor de reação foram feitas em virtude da validade do princípio da reversibilidade microscópica, expresso pela equação (7.2), que impõe  $|Q_R^*| \ll \varepsilon^*$ .

Quando um sistema gasoso está no estado inicial da reação química, os eventos reativos são menos frequentes que os eventos elásticos. Neste caso, o termo de colisão reativa tem a mesma ordem de grandeza que as derivadas materiais temporais da concentração, temperatura e velocidade. Como a afinidade química tende ao

infinito, os eventos reativos entre os constituintes  $B$  são desprezados, ou seja,  $n_B^2 = n_A^2 e^{-\mathcal{A}^*} e^{Q_R^*} = 0$ .

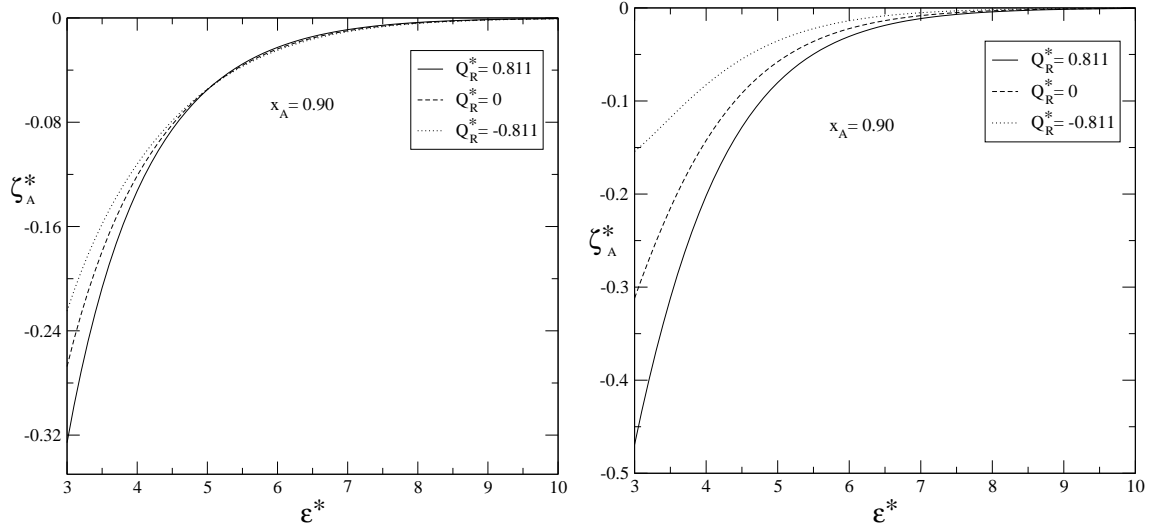


Figura 7.3: Diagrama de  $\zeta_A^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas  $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

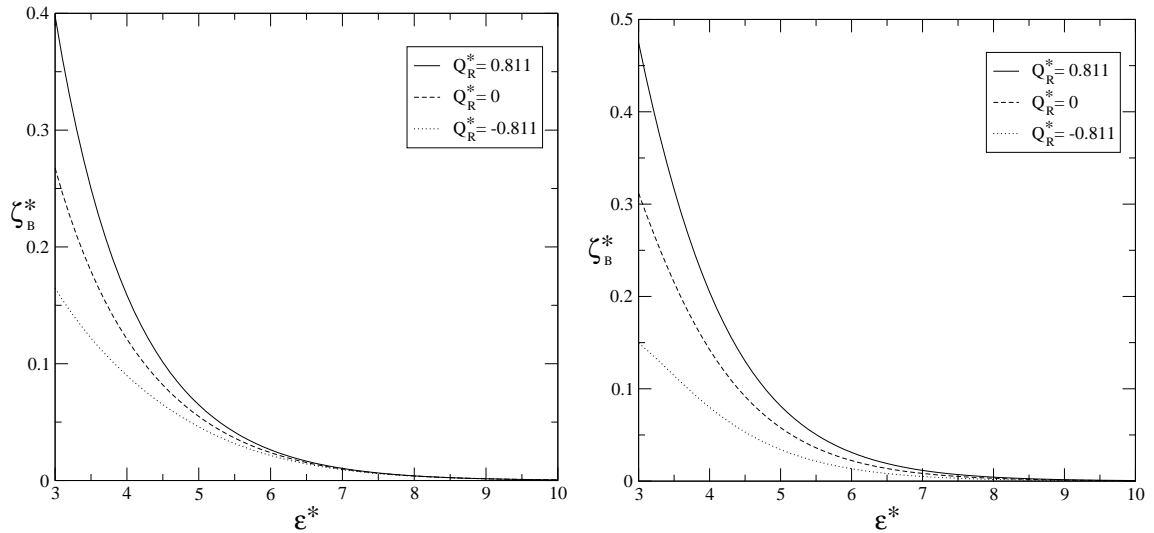


Figura 7.4: Diagrama de  $\zeta_B^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas  $B$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow \infty$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

Na figura 7.1 está representado o desvio da função de distribuição das partículas  $A$  em relação à quantidade adimensional  $x = \sqrt{\beta\xi_\alpha^2}$ , para as reações exotérmica e endotérmica. Percebe-se nessas figuras que as reações químicas alteram a forma da função de distribuição das partículas  $A$ , diminuindo-a na região  $-1 \leq x \leq 1$ . O decréscimo no máximo da função distribuição é mais acentuado para reações endotérmicas. Em ambos os casos, degrau e linha-dos-centros, verifica-se que o efeito das reações exotérmicas sobre a função distribuição é menor que o das reações endotérmicas, o que torna a função de distribuição das partículas  $A$ , na região mencionada para  $x$ , maior para o caso exotérmico.

Na figura 7.2 está representada a taxa de reação adimensional da reação direta para os casos endotérmico, exotérmico e com calor de reação nulo. Esta figura demonstra que a taxa de reação decresce à medida que a energia de ativação aumenta, o que já era esperado, uma vez que estão sendo utilizadas as seções reativas degrau e linha-dos-centros. Comparando os casos exotérmico e endotérmico com aquele em que o calor de reação é nulo, o efeito dos eventos reativos é mais evidente para reações exotérmicas, demonstrando que o calor de reação exerce um importante papel sobre este coeficiente.

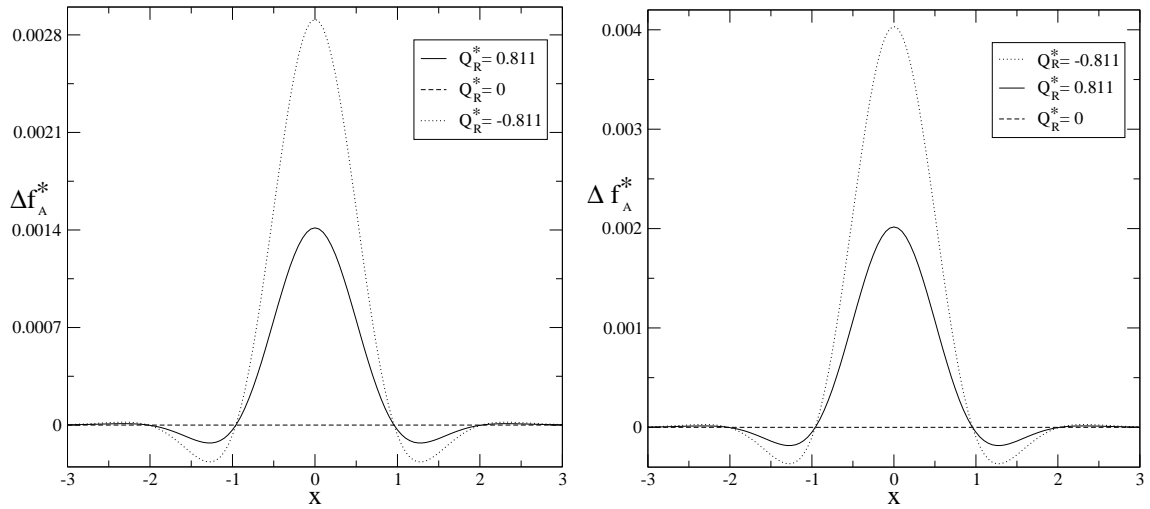


Figura 7.5: Diagrama de  $\Delta f_A^*$ , o desvio da função de distribuição das partículas  $A$ , em função do parâmetro adimensional  $\sqrt{\beta\xi_\alpha^2}$  e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow 0$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

Quanto a figura 7.3, em que é demonstrado o comportamento do termo de produção da densidade de energia das partículas  $A$ ,  $\zeta_A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta, nota-se que da mesma forma que para a taxa de reação, o efeito é maior para reações exotérmicas e para baixas energias de ativação da reação direta.

A figura 7.4 apresenta o comportamento da produção da densidade de ener-

gia das partículas  $B$  em função da energia de ativação adimensional da reação direta. Verifica-se neste caso que  $\zeta_B$  é praticamente o oposto de  $\zeta_A$ , como era de se esperar, afinal  $\zeta_B = -\zeta_A - Q_R\tau_A/2$ . A produção da densidade de energia das partículas  $B$  é maior para baixas energias de ativação e para reações exotérmicas.

Conclui-se então que os efeitos reativos sobre a função de distribuição das partículas  $A$ , à taxa de reação e à produção da densidade de energia das partículas  $A$  e  $B$  são semelhantes para as seções de choque degrau e linha-dos-centros. Para estas duas seções de choques reativas, a taxa de reação e a produção da densidade de energia de partículas  $A$  é mais afetada para os eventos reativos exotérmicos do que para os endotérmicos, sendo que tal comportamento também está relacionado com a energia de ativação da reação, diminuindo à medida que a energia de ativação da reação aumenta. Em relação a função de distribuição das partículas  $A$ , ela é menos afetada para as reações exotérmicas do que para as reações endotérmicas.

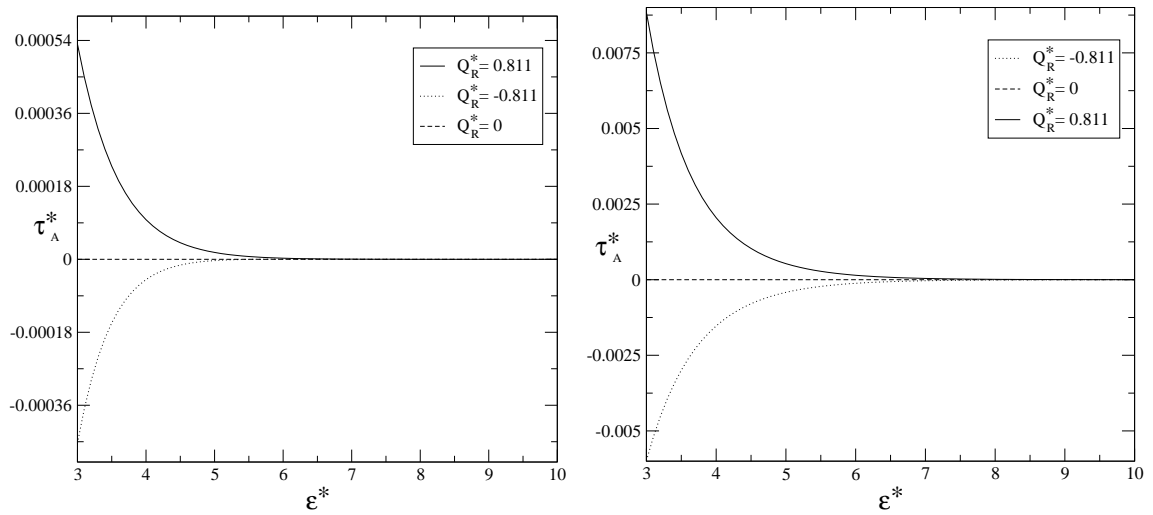


Figura 7.6: Diagrama de  $\tau_A^*$ , o coeficiente adimensional da taxa de reação das partículas  $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow 0$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

Ao se aproximar do equilíbrio químico, a afinidade química de um sistema gasoso tende a zero, de tal forma que os eventos reativos são tão frequentes quanto os elásticos. Neste caso, o termo de colisão reativa tem a mesma ordem de grandeza que o termo de colisões elásticas e considera-se que há eventos reativos entre os constituintes  $A$  e entre os constituintes  $B$ .

Sabemos que  $Q_R = 2(\epsilon_A - \epsilon_B) = \epsilon_r - \epsilon$ , e portanto temos que se  $\epsilon_r > \epsilon$ , a reação é exotérmica e se  $\epsilon_r < \epsilon$ , a reação é endotérmica. Observa-se, portanto, que se a energia de formação dos constituintes  $A$  for maior que a dos constituintes  $B$ , a reação é do tipo que libera calor, ou seja, exotérmica, caso contrário, é do tipo que absorve calor, ou seja, endotérmica.

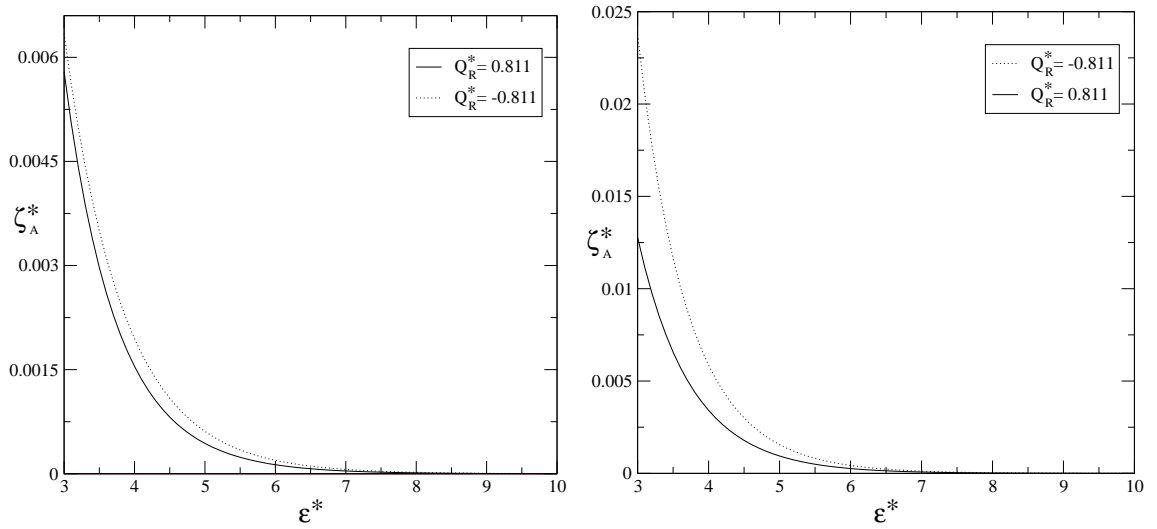


Figura 7.7: Diagrama de  $\zeta_A^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas  $A$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow 0$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

As figura 7.5 demonstra que às reações exotérmicas exercem uma perturbação sobre a função de distribuição das partículas  $A$  menor que as reações endotérmicas. Este comportamento está relacionado à maior concentração de partículas  $A$  quando a reação for endotérmica,  $x_A = 0,6$ . Quando  $Q_R = 0$ , a função distribuição das partículas  $A$  não é alterada, neste caso os constituintes têm a mesma energia de formação  $\epsilon_\alpha$ , o que determina a inexistência de reação química.

Em relação a figura 7.6, temos que quando  $Q_R > 0$ , o coeficiente da taxa de reação é positivo, enquanto que para  $Q_R < 0$ , o coeficiente da taxa de reação é negativo. Observa-se, portanto, que este coeficiente está diretamente vinculado com o calor de reação, para  $\epsilon_r < \epsilon$  ( $\tau_A < 0$ ) e para  $\epsilon_r > \epsilon$  ( $\tau_A > 0$ ). Para ambos casos, porém, o coeficiente da taxa de reação tende a zero para altas energias de ativação da reação direta. É importante destacar que quando  $Q_R = 0$ , o coeficiente da taxa de reação é nulo.

Em relação ao termo de produção da densidade de energia das partículas  $A$ , figura 7.7, observa-se que este coeficiente é maior para reações endotérmicas do que para reações exotérmicas. Percebe-se, então, que este coeficiente está diretamente vinculado à concentração de partículas  $A$ , sendo que quando a energia de ativação da reação direta aumenta, a produção da densidade de energia parcial de partículas  $A$  tende a zero, pois os eventos reativos são menos freqüentes. Se o calor de reação é zero, este coeficiente também é zero.

Quanto a figura 7.8, percebe-se que a produção da densidade de energia relacionada ao constituinte  $B$  está diretamente vinculada à produção da densidade de energia pelo constituinte  $A$ , pois conforme foi exposto anteriormente,  $\zeta_B =$



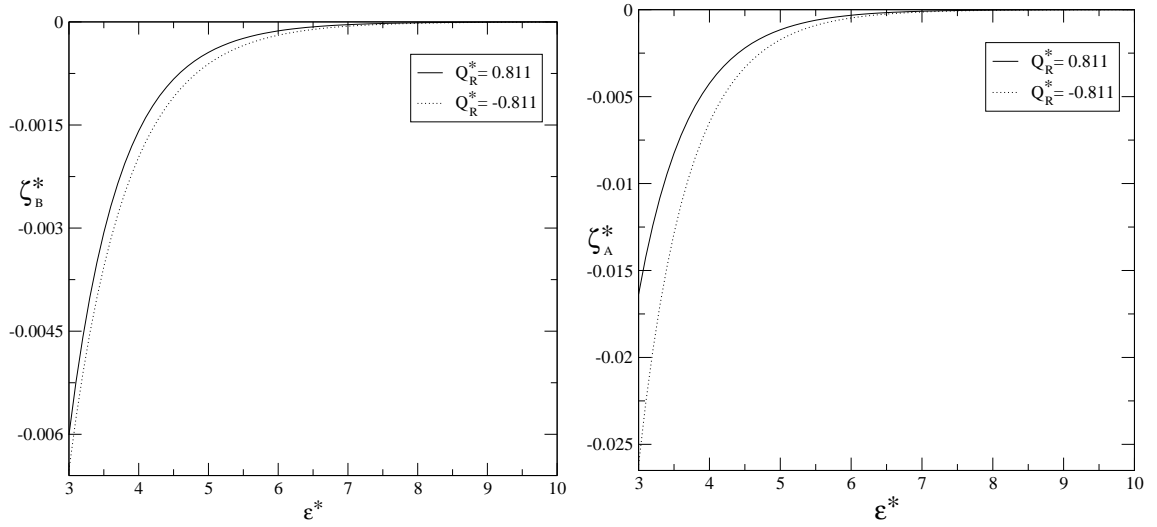


Figura 7.8: Diagrama de  $\zeta_B^*$ , o coeficiente adimensional da produção da densidade de energia das partículas  $B$ , em função da energia de ativação adimensional da reação direta e do calor de reação, quando  $\mathcal{A} \rightarrow 0$  e seções de choque reativas: (esquerda) degrau e (direita) linha-dos-centros.

$-\zeta_A - Q_R T_A/2$ . Para altas energias de ativação, a produção de energia de ambos os constituintes tende a zero, sendo que o efeito das reações químicas sobre este coeficiente é maior para a reação endotérmica.

A análise dos coeficientes para a taxa de reação e produção da densidade de energia conduz à conclusão de que os eventos reativos são menos frequentes à medida que a energia de ativação da reação direta aumenta, fazendo com que esses coeficientes tendam a zero. Tal efeito está relacionado aos modelos de seção de choque reativa utilizados, que impõe barreiras à ocorrência de reações químicas. Este modelo, no entanto, não é útil para estudar reações próximas ao equilíbrio químico com calor de reação nulo, o que significa que a energia de formação dos reagentes é igual a energia de formação dos produtos, não havendo forma de distinguir os constituintes do sistema. Para este caso não há caracterização de reação química, uma vez que os constituintes não sofrem transformações.

## Capítulo 8

# Conclusão: Misturas Binárias Densas Reativas

Esta tese teve como objetivo principal realizar um estudo acerca da contribuição que as reações químicas fornecem aos coeficientes de transporte de uma mistura binária de gases moderadamente densos. Analisou-se também as modificações na velocidade de fase e no coeficiente de atenuação para a propagação de ondas harmônicas planas na mistura binária densa reativa, bem como o espalhamento da luz neste tipo de sistema.

A primeira aplicação da teoria cinética reativa foi a análise de uma mistura binária moderadamente densa reativa em que as reações químicas encontravam-se próximas ao estado de equilíbrio químico, onde a afinidade química é muito pequena. Neste caso as reações são classificadas como processos rápidos, o que permitiu obter a interação entre os processos de transporte e as reações químicas com apenas a segunda aproximação da função de distribuição. Os resultados obtidos conduziram às seguintes conclusões: (i) a pressão da mistura química reativa dos gases densos é maior do que para uma mistura de gases densos inertes; (ii) a influência das reações químicas sobre os coeficientes de transporte são mais relevantes para pequenos valores de energia de ativação; (iii) todos os coeficientes de transporte são afetados pelo acréscimo da densidade da mistura, resultados semelhantes foram obtidos nos trabalhos de Xystris e Dahler [22, 23] através do método dos momentos de Grad.

Com relação à razão de termo-difusão, verificou-se que quando a reação é endotérmica, ela é negativa, enquanto que para a reação exotérmica, ela é positiva. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por Alves [52] no estudo de sistemas gasosos reativos rarefeitos. O aumento no adensamento do gás provoca um acréscimo no valor absoluto deste coeficiente.

Quanto às relações de reciprocidade de Onsager, encontradas no capítulo 5, foi possível verificá-las numericamente, pois a teoria matemática envolvida era linear e a mistura gasosa encontrava-se próxima ao estado de equilíbrio químico. Tal proposta foi implementada dessa forma porque o sistema gasoso reativo analisado era denso, havendo portanto a existência de fluxos termodinâmicos cinéticos e potenciais devido às colisões elásticas e reativas.

A mudança na direção das reações não modificou os resultados obtidos para os coeficientes de transporte, demonstrando que a análise poderia ser realizada em função da energia de ativação reversa. Nos processos rápidos, a energia de ativação da reação reversa está diretamente vinculada à fração molar dos constituintes da mistura.

Um parâmetro importante aqui utilizado foi de que o diâmetro reativo é considerado igual ao diâmetro elástico. Dessa forma, procurou-se conhecer a máxima contribuição para os coeficientes de transporte dos eventos reativos em um sistema gasoso binário denso.

No capítulo 6 foi realizada a análise da velocidade de fase e do coeficiente de atenuação para uma propagação de ondas sonoras e do espectro de espalhamento de ondas eletromagnéticas em um sistema gasoso binário denso reativo. Pôde-se verificar que tais coeficientes são mais influenciados pelas reações químicas quando o gás é rarefeito. É notável, também, uma variação nestes coeficientes quando a mistura torna-se mais densa. Por exemplo, enquanto a velocidade de fase aumenta, o coeficiente de atenuação das ondas sonoras diminui para um acréscimo na frequência reduzida das ondas sonoras. Em relação ao espalhamento da luz, o acréscimo no adensamento do gás na região em que a frequência reduzida é unitária, torna o pico de Rayleigh maior.

Todos os resultados encontrados no estudo dos coeficientes de transporte, propagação de ondas sonoras e espalhamento da luz em sistemas gasosos binários densos reativos foram obtidos através da Teoria Padrão de Enskog [49]. Esta teoria tem como característica principal a utilização da função de distribuição radial no equilíbrio e possibilitou a obtenção do coeficiente de difusão positivo e a verificação numérica das relações de reciprocidade de Onsager para os sistemas gasosos considerados.

Finalmente, em todos os coeficientes de transporte obtidos o aumento da energia de ativação da reação diminui os efeitos reativos sobre o sistema gasoso. A comparação entre as soluções encontradas neste trabalho e os dados experimentais não pode ser realizada, uma vez que estes não são disponíveis para realizar esta análise.

Em relação ao estudo de gases densos reativos podem ser citados como trabalhos futuros: a análise dos coeficientes de transporte, propagação de ondas sonoras e espalhamento da luz, através da segunda aproximação para os coeficientes normais de restituição; o estudo dos coeficientes de transporte para misturas binárias densas reativas afastadas do equilíbrio químico e o estudo de sistemas gasosos quaternários densos reativos.

## Capítulo 9

# Conclusão: Colisões Inelásticas em Misturas Binárias Rarefeitas

Além da análise dos coeficientes de transporte de uma mistura binária moderadamente densa reativa, foi realizada uma investigação sobre as correções à função de distribuição das partículas, ao coeficiente da taxa de reação e à produção de energia, quando se considera que um sistema gasoso binário rarefeito reativo está no estágio inicial (muito afastado do equilíbrio químico) ou final (próximo ao estado de equilíbrio químico) da reação química. Neste caso, considerou-se a aproximação de primeira ordem dos coeficientes normais de restituição das colisões inelásticas. Essa análise foi realizada considerando-se duas seções de choque reativas distintas, a de grau e a linha-dos-centros.

A análise mencionada acima foi descrita no capítulo 7, sendo que ficou demonstrada a influência que o calor de reação exerce sobre sistemas gasosos rarefeitos reativos em que as colisões reativas são inelásticas. Nestes casos, independente da seção de choque reativa utilizada, de grau ou linha-dos-centros, o papel do calor de reação é bastante relevante na modificação da função de distribuição, na taxa de reação e na produção de energia. Na análise deste caso, os eventos reativos foram investigados de uma forma diferente das demais partes do trabalho. Em virtude do formato da função de distribuição utilizada e dos coeficientes normais de restituição das colisões inelásticas serem aproximações de primeira ordem, obteve-se separadamente, após integração dos termos de colisão reativa, resultados para os constituintes  $A$  e  $B$ . O vínculo entre as expressões matemáticas resultantes foi feito através de  $n_B^2 = n_A^2 e^{Q_R^* - A^*}$ , que relaciona as concentrações das partículas  $B$  e  $A$  com a afinidade química e com o calor de reação.

Os resultados obtidos neste capítulo para a taxa de reação, produção da densidade de energia e função de distribuição quando o sistema gasoso é rarefeito esboçam duas situações distintas: estágio inicial da reação ( $\mathcal{A}^* \rightarrow \infty$ ) e o estágio final da reação química ( $\mathcal{A} \rightarrow 0$ ). Em ambas o calor de reação é fator preponderante na determinação do comportamento destes coeficientes.

Em todos os casos, independente da seção de choque reativa utilizada e do estágio em que se encontra a reação química, a taxa de reação e a produção da

densidade de energia tendem a zero à medida que a energia de ativação da reação aumenta.

Com relação à perspectiva de trabalhos futuros sobre as colisões reativas inelásticas em misturas binárias rarefeitas, podem ser mencionados: a análise dos coeficientes de transporte (viscosidade cisalhante, condutividade térmica, razão de termo-difusão e difusão), a propagação de ondas sonoras e o espalhamento da luz nesses tipos de sistemas.

# Apêndice A: Expressões para o Cálculo das Integrais de Colisão

As expressões seguintes relacionam as integrações que foram utilizadas nos termos de colisão elástica e inelástica deste trabalho

$$\int (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^n d\mathbf{k}_\alpha = 2\pi g_\alpha^n \int_0^{\theta_\alpha^{max}} \cos^n \theta \sin \theta d\theta \quad A.1$$

$$\int k_i^\alpha (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^n d\mathbf{k}_\alpha = 2\pi g_\alpha^{n-1} g_i^\alpha \int_0^{\theta_\alpha^{max}} \cos^{n+1} \theta \sin \theta d\theta \quad A.2$$

$$\int k_i^\alpha k_j^\alpha (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^n d\mathbf{k}_\alpha = \pi g_\alpha^{n-2} \int_0^{\theta_\alpha^{max}} [g_\alpha^2 \sin^2 \theta \delta_{ij} + (2\cos^2 \theta - \sin(\theta) g_i^\alpha g_j^\alpha) \cos^n \theta \sin \theta d\theta \quad A.3$$

$$\begin{aligned} \int k_i^\alpha k_j^\alpha k_k^\alpha (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^n d\mathbf{k}_\alpha &= \pi g_\alpha^{n-3} \int_0^{\theta_\alpha^{max}} [g_\alpha^2 \sin^2 \theta \cos \theta (g_i^\alpha \delta_{jk} + g_j^\alpha \delta_{ik} + g_k^\alpha \delta_{ij}) g_i^\alpha \delta_{jk} \\ &+ (2\cos^3 \theta - 3\sin^2 \theta \cos \theta) g_i^\alpha g_j^\alpha g_k^\alpha] \cos^n \theta \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad A.4$$

$$\begin{aligned} \int k_i^\alpha k_j^\alpha k_k^\alpha (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^n d\mathbf{k}_\alpha &= \pi g_\alpha^{n-3} \int_0^{\theta_\alpha^{max}} [g_\alpha^2 \sin^2 \theta \cos \theta (g_i^\alpha \delta_{jk} + g_j^\alpha \delta_{ik} + g_k^\alpha \delta_{ij}) g_i^\alpha \delta_{jk} \\ &+ (2\cos^3 \theta - 3\sin^2 \theta \cos \theta) g_i^\alpha g_j^\alpha g_k^\alpha] \cos^n \theta \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad A.5$$

$$\begin{aligned} \int k_i^\alpha k_j^\alpha k_k^\alpha k_l^\alpha (\mathbf{g}_\alpha \cdot \mathbf{k}_\alpha)^n d\mathbf{k}_\alpha &= \frac{\pi}{4} g_\alpha^{n-4} \int_0^{\theta_\alpha^{max}} [g_\alpha^4 \sin^4 \theta (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \\ &+ g_\alpha^2 (4\sin^2 \theta \cos^2 \theta - \sin^4 \theta) (g_i^\alpha g_j^\alpha \delta_{kl} + g_i^\alpha g_k^\alpha \delta_{jl} + g_i^\alpha g_l^\alpha \delta_{jk} + g_j^\alpha g_k^\alpha \delta_{il} + g_j^\alpha g_l^\alpha \delta_{ik} + g_k^\alpha g_l^\alpha \delta_{ij}) \end{aligned}$$

$$+(8\cos^4\theta - 24\sin^2\theta\cos^2\theta + 3\sin^4\theta)g_i^\alpha g_j^\alpha g_k^\alpha g_l^\alpha]\cos^n\theta\sin\theta d\theta \quad A.6$$

O valor de  $\theta_\alpha^{max}$  para os termos de colisão elástica equivale a  $\frac{\pi}{2}$ , enquanto que os valores de  $\theta_\alpha^{max}$  para os termos de colisão inelástica equivalem a  $\frac{\pi}{2}$  e  $\arccos\sqrt{\frac{4kT\varepsilon^\star}{mg_\alpha^2}}$  quando  $e_A = e_B \approx 1$ ;  $e_A \approx 1 - \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A)^2}$  e  $e_B \approx 1 + \frac{2Q_R}{m(\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B)^2}$ , respectivamente.

A função erro complementar  $\text{erfc}\sqrt{\varepsilon^\star}$  é dado por

$$\text{erfc}\sqrt{\varepsilon^\star} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{\varepsilon^\star}}^{\infty} e^{-y^2} dy. \quad A.7$$

A integral exponencial,  $\text{Ei}(\varepsilon^\star)$ , é definida para  $\text{Re}(\varepsilon^\star) > 0$  por

$$\text{Ei}(\varepsilon^\star) = \int_{y=1}^{\infty} \frac{e^{-\varepsilon^\star \cdot y}}{y} dy. \quad A.8$$

# Apêndice B: Resultados obtidos para as Integrais das Colisões Elásticas e das Colisões Reativas

A seguir é mostrado o resultado final das integrais apresentadas no capítulo 4, necessárias para a determinação dos coeficientes do desvio da função de distribuição  $\phi_\alpha$ .

**Coeficientes  $a_0^\alpha, a_1^\alpha$**

$$\sum_{\beta=A}^B I_E \left[ a_0^\alpha + \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} a_1^\alpha; a_0^\beta + \frac{m\xi_\beta^2}{kT} a_1^\beta \right] \mathcal{A}^* d\mathbf{c}_\alpha = 0 \quad B.1$$

$$\sum_{\beta=A}^B I_E \left[ a_0^\alpha + \frac{m\xi_\alpha^2}{kT} a_1^\alpha; a_0^\beta + \frac{m\xi_\beta^2}{kT} a_1^\beta \right] \mathcal{A}^* \xi_A^2 d\mathbf{c}_\alpha = 16\chi d^2 n_\alpha n_\beta \frac{kT}{m} \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} (a_1^\beta - a_1^\alpha) \mathcal{A}^* \quad B.2$$

$$I_R \left[ a_0^B + \frac{m\xi_B^2}{kT} a_1^B; a_0^A + \frac{m\xi_A^2}{kT} a_1^A \right] \mathcal{A}^* d\mathbf{c}_A = 4\chi n_A^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} [2a_0^B + (7+2\varepsilon^*)(a_1^B - a_1^A) - 2a_0^A] \mathcal{A}^* \quad B.3$$

$$I_R \left[ a_0^B + \frac{m\xi_B^2}{kT} a_1^B; a_0^A + \frac{m\xi_A^2}{kT} a_1^A \right] \mathcal{A}^* \xi_A^2 d\mathbf{c}_A = 2\chi n_A^2 d^2 \frac{kT}{m} \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \times \\ [(63 + 4\varepsilon^{*2} - 28\varepsilon^*)(a_1^B - a_1^A) + (14 - 4\varepsilon^*)(a_0^B - a_0^A)] \mathcal{A}^* \quad B.4$$



Para a obtenção das equações relativas aos coeficientes  $b_0^\alpha$  e  $b_1^\alpha$  é utilizado o mesmo procedimento adotado nas equações anteriores, sendo que os resultados encontrados são análogos, uma vez que o desvio da função de distribuição  $\phi_\alpha$  para estes coeficientes é semelhante ao utilizado para os coeficientes  $a_0^\alpha$  e  $a_1^\alpha$ .

### Coeficientes $c_0^\alpha$

$$I_E \left[ \frac{m\xi_i^\alpha \xi_j^\alpha}{kT} c_0^\alpha; \frac{m\xi_i^\beta \xi_j^\beta}{kT} c_0^\beta \right] \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} \xi_k^\alpha \xi_l^\alpha d\mathbf{c}_\alpha = -\frac{32}{15} \chi n_\alpha n_\beta d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} (4c_0^\alpha - c_0^\beta) \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} \quad B.5$$

$$I_R \left[ \frac{m\xi_i^B \xi_j^B}{kT} c_0^B; \frac{m\xi_i^A \xi_j^A}{kT} c_0^A \right] \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \xi_k^A \xi_l^A d\mathbf{c}_A = -\frac{4}{15} \chi n_A^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \frac{kT}{m} e^{-\varepsilon^*} \times \\ [(39 + 16\varepsilon^* + 4\varepsilon^{*2})c_0^A - 15c_0^B] \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \quad B.6$$

$$I_R \left[ \frac{m\xi_i^A \xi_j^A}{kT} c_0^A; \frac{m\xi_i^B \xi_j^B}{kT} c_0^B \right] \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \xi_k^B \xi_l^B d\mathbf{c}_B = -\frac{4}{15} \chi n_A^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \frac{kT}{m} e^{-\varepsilon^*} \times \\ [39 + 16\varepsilon^* + 4\varepsilon^{*2})c_0^B - 15c_0^A] \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \quad B.7$$

### Coeficientes $d_0^\alpha, d_1^\alpha$

$$\sum_{\beta=A}^B I_E \left\{ - \left[ d_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) d_1^\alpha \right] \xi_i^\alpha; - \left[ d_0^\beta + S_{3/2}^{(1)}(C_\beta^2) d_1^\beta \right] \xi_i^\beta \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \xi_j^\beta d\mathbf{c}_\alpha \\ = \frac{2}{3} \chi n_\alpha n_\beta d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \left[ -d_1^\alpha + d_1^\beta - 4d_0^\beta + 4d_0^\alpha \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \quad B.8$$

$$I_R \left\{ - \left[ d_0^B + S_{3/2}^{(1)}(C_B^2) d_1^B \right] \xi_i^B; - \left[ d_0^A + S_{3/2}^{(1)}(C_A^2) d_1^A \right] \xi_i^A \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \xi_j^A d\mathbf{c}_A$$

$$= \frac{1}{3} \chi n_A^2 d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left[ (10\varepsilon^* + 5)(d_1^B - d_1^A) - 12(d_0^B - d_0^A) \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \quad B.9$$

$$\begin{aligned} & I_R \left\{ - \left[ d_0^A + S_{3/2}^{(1)}(C_A^2) d_1^A \right] \xi_i^A; - \left[ d_0^B + S_{3/2}^{(1)}(C_B^2) d_1^B \right] \xi_i^B \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \xi_j^B d\mathbf{c}_B \\ &= \frac{1}{3} \chi n_A^2 d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left[ (10\varepsilon^* + 5)(d_1^B - d_1^A) - 12(d_0^B - d_0^A) \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \end{aligned} \quad B.10$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta=A}^B I_E \left\{ - \left[ d_0^\alpha + S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) d_1^\alpha \right] \xi_i^\alpha; - \left[ d_0^\beta + S_{3/2}^{(1)}(C_\beta^2) d_1^\beta \right] \xi_i^\beta \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \xi_j^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \frac{1}{6} \chi n_\alpha n_\beta d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \left[ -4(d_0^\alpha - d_0^\beta) - 27d_1^\beta + 59d_1^\alpha \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \end{aligned} \quad B.11$$

$$\begin{aligned} & I_R \left\{ - \left[ d_0^B + S_{3/2}^{(1)}(C_B^2) d_1^B \right] \xi_i^B; - \left[ d_0^A + S_{3/2}^{(1)}(C_A^2) d_1^A \right] \xi_i^A \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} S_{3/2}^{(1)}(C_A^2) \xi_j^A d\mathbf{c}_A \\ &= \frac{1}{36} \chi n_A^2 d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left[ -(120\varepsilon^* + 60)(d_0^A - d_0^B) \right. \\ & \quad \left. - (100\varepsilon^* + 100\varepsilon^{*2} + 315)d_1^B + (228\varepsilon^* + 132\varepsilon^{*2} + 507)d_1^A \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \end{aligned} \quad B.12$$

$$\begin{aligned} & I_R \left\{ - \left[ d_0^A + S_{3/2}^{(1)}(C_A^2) d_1^A \right] \xi_i^A; - \left[ d_0^B + S_{3/2}^{(1)}(C_B^2) d_1^B \right] \xi_i^B \right\} \frac{\partial x_A}{\partial x_i} S_{3/2}^{(1)}(C_B^2) \xi_j^B d\mathbf{c}_B \\ &= \frac{1}{36} \chi n_A^2 d^2 \left( \frac{kT}{m} \right) \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} \left[ -(120\varepsilon^* + 60)(d_0^B - d_0^A) \right. \\ & \quad \left. - (100\varepsilon^* + 100\varepsilon^{*2} + 315)d_1^A + (228\varepsilon^* + 132\varepsilon^{*2} + 507)d_1^B \right] \frac{\partial x_A}{\partial x_i} \end{aligned} \quad B.13$$

Para a obtenção das equações relativas aos coeficientes  $e_0^\alpha$  e  $e_1^\alpha$  é utilizado o mesmo procedimento adotado nas equações anteriores, sendo que os resultados encontrados são análogos, uma vez que o desvio da função de distribuição  $\phi_\alpha$  para estes coeficientes é semelhante ao utilizado para os coeficientes  $d_0^\alpha$  e  $d_1^\alpha$ .

# Apêndice C: Coeficientes Algébricos

A seguir é mostrado o resultado final dos coeficientes apresentados no capítulo 4, necessários para a determinação dos coeficientes de transporte da viscosidade cisalhante  $\eta_{sh}$ , viscosidade volumétrica  $\eta_{bk}$ , viscosidade química  $\eta_{ch}$  e coeficientes da taxa de reação direta do sistema gasoso denso  $\kappa_{ch}$  e  $\kappa_{bk}$ .

**Coeficientes  $a_0^\alpha, a_1^\alpha, b_0^\alpha, b_1^\alpha$**

$$A = x_A^2(-1 - 2x_A Q_R^* - 2\varepsilon^*)e^{-\varepsilon^*} \quad C.1$$

$$B = x_A^2 \frac{b\rho}{3nd^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} (2x_A - 1) \left[ 6\sqrt{\frac{\varepsilon^*}{\pi}} e^{-\varepsilon^*} + \operatorname{erfc}\sqrt{\varepsilon^*}(3 - 2\varepsilon^*) \right] \quad C.2$$

$$\begin{Bmatrix} a_0^A \\ b_0^A \end{Bmatrix} = \frac{1}{8} \frac{x_B}{x_A} \frac{[-x_A Q_R^*(2\varepsilon^* + 1) - 4\varepsilon^* - 14]}{[7x_A e^{-\varepsilon^*} + 4(1 - x_A)]} \begin{Bmatrix} A \\ B \end{Bmatrix} \quad C.3$$

$$\begin{Bmatrix} a_1^A \\ b_1^A \end{Bmatrix} = -\frac{1}{24} \frac{x_B}{x_A} \frac{[-x_A Q_R^*(2\varepsilon^* + 1) - 12]}{[7x_A e^{-\varepsilon^*} + 4(1 - x_A)]} \begin{Bmatrix} A \\ B \end{Bmatrix} \quad C.4$$

$$\begin{Bmatrix} a_0^B \\ b_0^B \end{Bmatrix} = \frac{1}{8} \frac{[-x_B Q_R^*(2\varepsilon^* + 1) + 4\varepsilon^* - Q_R^* + 14]}{[7x_A e^{-\varepsilon^*} + 4(1 - x_A)]} \begin{Bmatrix} A \\ B \end{Bmatrix} \quad C.5$$

$$\begin{Bmatrix} a_1^B \\ b_1^B \end{Bmatrix} = -\frac{1}{24} \frac{[-x_B Q_R^*(2\varepsilon^* + 1) + 12]}{[7x_A e^{-\varepsilon^*} + 4(1 - x_A)]} \begin{Bmatrix} A \\ B \end{Bmatrix} \quad C.6$$

**Coeficientes  $c_0^\alpha$**

$$A_\alpha = -\frac{2}{85}b\rho x_A^2 \left[ \operatorname{erfc}\sqrt{\varepsilon^\star}(-15 + 16\varepsilon^\star) - e^{-\varepsilon^\star} \sqrt{\frac{\varepsilon^\star}{\pi}}(30 - 12\varepsilon^\star) \right] + \frac{x_\alpha}{5\chi}(5 + 2\chi b\rho) \quad C.7$$

$$C = -\frac{2}{15}x_A \left[ 8\frac{x_B}{x_A}(3 + x_A) + x_A e^{-\varepsilon^\star}(16\varepsilon^\star + 4\varepsilon^{\star 2} + 39) \right] \quad C.8$$

$$D = \frac{1}{15}x_A \left[ 16x_B + 30x_A e^{-\varepsilon^\star} \right] \quad C.9$$

$$F = -\frac{2}{15}x_A \left[ 8(3 + x_B) + x_A e^{-\varepsilon^\star}(16\varepsilon^\star + 4\varepsilon^{\star 2} + 39) \right] \quad C.10$$

$$c_0^A = -\frac{1}{nd^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} \left[ \frac{A_A \times C - A_B \times D}{D^2 - C \times F} \right] \quad c_0^B = \frac{1}{nd^2} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} \left[ \frac{A_A \times C - A_B \times D}{D^2 - C \times F} \right] \quad C.11$$

# Apêndice D: Elementos das Matrizes para a Propagação de Ondas Sonoras e para o Espalhamento da Luz

As expressões abaixo são os elementos das matrizes relativas a propagação do som e ao espalhamento da luz.

$$A_{11} = (\omega\tau)x_A + i \left[ -\frac{1}{2}x_A^2\mathcal{C}_1 + \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 (\omega\tau)^2 \frac{12}{5}\mathcal{C}_2 x_A x_B \right] \quad D.1$$

$$A_{12} = A_{21} = -i \left[ -\frac{\mathcal{C}_1}{2}x_A^2 + \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 (\omega\tau)^2 \frac{12}{5}\mathcal{C}_2 x_A x_B \right] \quad D.2$$

$$A_{13} = -(\omega\tau)x_A \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right) [1 - x_A \mathcal{C}_3] \quad A_{14} = -A_{24} = i \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 (\omega\tau)^2 \frac{12}{5}\mathcal{C}_2 k_T \quad D.3$$

$$A_{22} = (\omega\tau)x_B + i \left[ -\frac{\mathcal{C}_1}{2}x_A^2 + \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 (\omega\tau)^2 \frac{12}{5}\mathcal{C}_2 x_A x_B \right] \quad D.4$$

$$A_{23} = -(\omega\tau) \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right) [x_B + x_A^2 \mathcal{C}_3] \quad A_{31} = -\frac{3}{5} \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right) [x_A \mathcal{C}_4 - 2\mathcal{C}_5] \quad D.5$$

$$A_{32} = -\frac{3}{5} \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right) [x_B \mathcal{C}_4 + 2\mathcal{C}_5] \quad D.6$$

$$A_{33} = 1 + i(\omega\tau) \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 \frac{12}{5} \left[ \mathcal{C}_6 + \frac{4}{3}\mathcal{C}_7 \right] \quad A_{34} = -\frac{3}{5} \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right) \mathcal{C}_8 \quad D.7$$

$$A_{41} = -A_{42} = i \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 (\omega\tau)^2 \frac{8}{5} \mathcal{C}_9 x_A x_B + \frac{i}{6} \mathcal{C}_1 Q_R^* x_A^2 \quad D.8$$

$$A_{43} = -\left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right) (\omega\tau) \frac{2}{3} \left[ \chi_D + \frac{1}{2} \mathcal{C}_3 Q_R^* x_A^2 \right] \quad A_{44} = (\omega\tau) + i \frac{8}{5} \left(\frac{\kappa v_0}{\omega}\right)^2 (\omega\tau)^2 \mathcal{C}_{10} \quad D.9$$

$$M_{11} = -M_{21} = \frac{12}{5}\mathcal{C}_2 v_0 q \tau x_B - \mathcal{C}_1 \frac{x_A}{\tau v_0 q} \quad M_{12} = -M_{22} = -\frac{12}{5}\mathcal{C}_2 v_0 q \tau x_A + \frac{x_A^2}{2\tau x_B v_0 q} \quad D.10$$

$$M_{13} = \frac{n_0}{v_0 q} x_A (1 - \mathcal{C}_3 x_A) \quad M_{14} = -M_{24} = \frac{12}{5}\mathcal{C}_2 v_0 q \tau \frac{n_0}{T_0} k_T \quad M_{23} = \frac{n_0}{v_0 q} (x_B + \mathcal{C}_3 x_A^2) \quad D.11$$

$$M_{31} = -\frac{3}{5} \frac{v_0 q}{n_0} \left[ \mathcal{C}_4 - \frac{2\mathcal{C}_5}{x_A} \right] \quad M_{32} = -\frac{3}{5} \frac{v_0 q}{n_0} \left[ \mathcal{C}_4 + \frac{2\mathcal{C}_5}{x_B} \right] \quad M_{33} = \frac{12}{5} v_0 q \tau \left[ \mathcal{C}_6 + \frac{4\mathcal{C}_7}{3} \right] \quad D.12$$

$$M_{34} = -\frac{3\mathcal{C}_8}{5T_0} v_0 q \quad M_{41} = \frac{T_0}{n_0} \left[ \frac{8\mathcal{C}_9}{5} x_B v_0 q \tau + \mathcal{C}_1 \frac{Q_R^* x_A}{6\tau v_0 q} \right] \quad D.13$$

$$M_{42} = -\frac{T_0}{n_0} \left[ \frac{8\mathcal{C}_9}{5} x_A v_0 q \tau + \mathcal{C}_1 \frac{Q_R^* x_A^2}{6x_B \tau v_0 q} \right] \quad M_{43} = \frac{2}{3} \frac{T_0}{v_0 q} \left[ \chi_D + \frac{\mathcal{C}_2}{2} x_A^2 Q_R^* \right] \quad D.14$$

$$M_{44} = \frac{8}{5} \mathcal{C}_{10} \tau v_0 q \quad D.15$$

$$\mathcal{C}_1 = \frac{\kappa_{ch}^f + \kappa_{ch}^b}{d^2} \sqrt{\frac{m}{\pi k T_0}} \quad \mathcal{C}_2 = D_{AB} n_0 d^2 \sqrt{\frac{\pi m}{k T_0}} \quad \mathcal{C}_3 = n_0 \kappa_{bk} \quad \mathcal{C}_4 = \chi_D + \rho \frac{\partial \chi_D}{\partial \rho} \quad D.16$$

$$\chi_D = 1 + \chi b \rho (1 + \chi_{ch}) \quad \mathcal{C}_5 = \frac{\eta_{ch}}{n_0} \quad \mathcal{C}_6 = \eta_{bk} d^2 \sqrt{\frac{\pi}{m k T_0}} \quad \mathcal{C}_7 = \eta_{sh} d^2 \sqrt{\frac{\pi}{m k T_0}} \quad D.17$$

$$\mathcal{C}_8 = \chi_D + T \frac{\partial \chi_D}{\partial T} \quad \mathcal{C}_9 = \frac{d^2 \mathcal{D}'}{k T_0} \sqrt{\frac{\pi m}{k T_0}} \quad \mathcal{C}_{10} = \frac{d^2 \mathcal{X}'}{k} \sqrt{\frac{\pi m}{k T_0}} \quad D.18$$

$b\rho$	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3(10^{-5})$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_6$
0	-0,0731	0,3775	0	1	0,0042	0
0,2	-0,0831	0,3320	0,1479	1,4853	0,0049	0,0147
0,4	-0,0952	0,2897	0,3389	2,1904	0,0059	0,0676
$b\rho$	$\mathcal{C}_7$	$\mathcal{C}_8$	$\mathcal{C}_9$	$\mathcal{C}_{10}$	$k_T$	$\chi_D$
0	0,3013	1	0,0011	1,1299	0,0007	1
0,2	0,3247	1,2388	-0,0002	1,3491	0,0018	1,2299
0,4	0,3793	1,5473	-0,0027	1,7469	0,0032	1,5268

Tabela 9.1: Coeficientes adimensionais de transporte para  $\varepsilon^* = 4$ ,  $x_A = 0,4$  e  $Q_R^* = 0,811$ .

$b\rho$	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3(10^{-5})$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_6$
0	-0,0737	0,3731	0	1	-0,0077	0
0,2	-0,0838	0,3281	0,4864	1,4857	-0,0091	0,0151
0,4	-0,0961	0,2863	1,1148	2,1924	-0,0108	0,0692
$b\rho$	$\mathcal{C}_7$	$\mathcal{C}_8$	$\mathcal{C}_9$	$\mathcal{C}_{10}$	$k_T$	$\chi_D$
0	0,2884	1	-0,0026	1,0817	-0,0017	1
0,2	0,3120	1,2530	0,0002	1,3203	-0,0041	1,2329
0,4	0,3671	1,5798	0,0058	1,7462	-0,0073	1,5338

Tabela 9.2: Coeficientes adimensionais de transporte para  $\varepsilon^* = 4$ ,  $x_A = 0,6$  e  $Q_R^* = -0,811$ .

$b\rho$	$\mathcal{C}_1$	$\mathcal{C}_2$	$\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_4$	$\mathcal{C}_5$	$\mathcal{C}_6$
0	-0,0733	0,3757	0	1	0	0
0,2	-0,0833	0,3304	0	1,4855	0	0,0149
0,4	-0,0955	0,2883	0	2,1913	0	0,0682
$b\rho$	$\mathcal{C}_7$	$\mathcal{C}_8$	$\mathcal{C}_9$	$\mathcal{C}_{10}$	$k_T$	$\chi_D$
0	0,2954	1	0	1,1076	0	1
0,2	0,3189	1,2452	0	1,3357	0	1,2313
0,4	0,3737	1,5619	0	1,7463	0	1,5300

Tabela 9.3: Coeficientes adimensionais de transporte para  $\varepsilon^* = 4$ ,  $x_A = 0,5$  e  $Q_R^* = 0$ .

# Apêndice E: Resultados obtidos para as Integrais das Colisões Elásticas e das Colisões Reativas Inelásticas

## Integral Elástica

$$\int [f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta] d^2(\mathbf{g}_{\beta\alpha} \cdot \mathbf{k}_\alpha) d\mathbf{k}_\alpha d\mathbf{c}_\beta \beta^2 \xi_\alpha^4 d\mathbf{c}_\alpha = -\sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \frac{n_\alpha n_\beta}{2} d^2(41a_2^\alpha - 25a_2^\beta) \quad E.1$$

## Integrais Reativas

$$\mathcal{A} \rightarrow \infty$$

## Seção de choque degrau

$$\sigma_\alpha^* = \begin{cases} 0, & \varepsilon_\alpha < \gamma^* \\ \text{dr}^2 & \varepsilon_\alpha > \gamma^*. \end{cases} \quad E.2$$

$$\begin{aligned} & \int \left[ f_B^M f_{B_1}^M \sigma_B^* e_A \frac{g_A}{g_B} - f_A^M f_{A_1}^M \sigma_A^* \right] (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_{A_1} \beta^2 \xi_A^4 d\mathbf{c}_A \\ &= -\frac{1}{2} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} (36\varepsilon^* + 4\varepsilon^{*2} + 79) \\ &+ e^{-A^*} \frac{1}{2} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} e^{-\varepsilon^*} [79 + 36\varepsilon_r^* + 4\varepsilon_r^{*2} - 36Q_R^* - 8Q_R^* \varepsilon_r^* + 6Q_R^{*2} + 7Q_R^{*2} Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*} \\ &\quad - 2Q_R^{*3} Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*}] \quad E.3 \end{aligned}$$

$$\int \left[ f_A^M f_{A_1}^M \sigma_A^* e_B \frac{g_B}{g_A} - f_B^M f_{B_1}^M \sigma_B^* \right] (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_{B_1} \beta^2 \xi_B^4 d\mathbf{c}_B$$



$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} [79 + 36\varepsilon^* + 4\varepsilon^{*2} + 36Q_R^* \\
&+ 8Q_R^* \varepsilon^* + 6Q_R^{*2} + 7Q_R^{*2} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} + 2Q_R^{*3} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*}] + e^{-A^*} \frac{1}{2} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} (36\varepsilon_r^* + 4\varepsilon_r^{*2} \\
&+ 79)
\end{aligned} \tag{E.4}$$

$$\begin{aligned}
a_2^A = & -\frac{1}{656} x_A \left( \frac{\text{dr}}{\text{d}} \right)^2 e^{-\varepsilon^*} \left\{ 624 + 256\varepsilon^* - 400Q_R^* x_A + 64\varepsilon^{*2} - 200\varepsilon^* Q_R^* x_A \right. \\
& \left. - 150Q_R^{*2} x_A - 175Q_R^{*2} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} x_A - 50Q_R^{*3} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} x_A \right\}
\end{aligned} \tag{E.5}$$

$$\begin{aligned}
a_2^B = & \frac{1}{656} \frac{x_A^2}{x_B} \left( \frac{\text{dr}}{\text{d}} \right)^2 e^{-\varepsilon^*} \left\{ 624 + 256\varepsilon^* + 96Q_R^{*2} + 64\varepsilon^{*2} + 256Q_R^* + 400Q_R^* x_B \right. \\
& + 128\varepsilon^* Q_R^* + 200\varepsilon^* Q_R^* x_B + 150Q_R^{*2} x_B - 32Q_R^{*3} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} + 112Q_R^{*2} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} \\
& \left. + 50Q_R^{*3} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} x_B + 175Q_R^{*2} Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*} x_B \right\}
\end{aligned} \tag{E.6}$$

$$\tau_A^M = -4n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} + e^{-A^*} 4n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} \tag{E.7}$$

$$\begin{aligned}
\zeta_A^M = & -\frac{1}{16} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T e^{-\varepsilon^*} (112 + 32\varepsilon^*) + e^{-A^*} \frac{1}{2} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} k T e^{-\varepsilon^*} (14 + 4\varepsilon_r^* - 4Q_R^* \\
& + Q_R^{*2} Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*})
\end{aligned} \tag{E.8}$$

## Seção de choque linha-dos-centros

$$\sigma_\alpha^* = \begin{cases} 0, & \varepsilon_\alpha < \gamma^* \\ \text{dr}^2 \left( 1 - \frac{\gamma^*}{\varepsilon_\alpha} \right), & \varepsilon_\alpha > \gamma^*. \end{cases} \tag{E.9}$$

$$\begin{aligned}
&\int \left[ f_B^M f_{B_1}^M \sigma_B^* e_A \frac{g_A}{g_B} - f_A^M f_{A_1}^M \sigma_A^* \right] (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_{A_1} \beta^2 \xi_A^4 d\mathbf{c}_A \\
&= -\frac{1}{32} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} [1264 + 64\varepsilon^* - 688\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*) e^{\varepsilon^*}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +e^{-\mathcal{A}^*} \frac{1}{32} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} [1264 + 64\varepsilon_r^* - 576Q_R^* + 32Q_R^{*3} - 16Q_R^{*2} + (12Q_R^{*2} + 448Q_R^* \varepsilon_r^* \\
& \quad + 16Q_R^{*2} \varepsilon_r^* - 32Q_R^{*3} \varepsilon_r^* - 32Q_R^{*3} - 688\varepsilon_r^*) Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*}] \quad E.10
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \left[ f_A^M f_{A_1}^M \sigma_A^* e_B \frac{g_B}{g_A} - f_B^M f_{B_1}^M \sigma_B^* \right] (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_{B_1} \beta^2 \xi_B^4 d\mathbf{c}_B \\
& = \frac{1}{32} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} [1264 + 64\varepsilon^* - 32Q_R^{*3} - 16Q_R^{*2} \\
& \quad + 576Q_R^* + (32Q_R^{*3} \varepsilon^* + 112Q_R^{*2} + 32Q_R^{*3} + 16Q_R^{*2} \varepsilon^* - 688\varepsilon^* - 448Q_R^* \varepsilon^*) \\
& \quad - e^{-\mathcal{A}^*} \frac{1}{32} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} (1264 + 64\varepsilon_r^* - 688\varepsilon_r^* Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*}) \quad E.11
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_2^A & = -\frac{1}{656} x_A \left( \frac{\text{dr}}{\text{d}} \right)^2 \left\{ [624 + 3950x_A - 400Q_R^* x_A + 64\varepsilon^* + 50Q_R^{*3} x_A + 25Q_R^{*2} x_A] e^{-\varepsilon^*} \right. \\
& \quad \left. + [200Q_R^* \varepsilon^* x_A - 368\varepsilon^* - 50Q_R^{*3} \varepsilon^* x_A - 175Q_R^{*2} x_A - 50Q_R^{*3} x_A - 25Q_R^{*2} \varepsilon^* x_A] Ei(\varepsilon^*) \right\} \quad E.12
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
a_2^B & = -\frac{1}{656} \frac{x_A^2}{x_B} \left( \frac{\text{dr}}{\text{d}} \right)^2 \left\{ [1904 - 256Q_R^* - 400Q_R^* x_B + 32Q_R^{*3} + 50Q_R^{*3} x_B + 16Q_R^{*2} \right. \\
& \quad + 25Q_R^{*2} x_B + 3950x_B - 64\varepsilon^*] e^{-\varepsilon^*} + [-112Q_R^{*2} - 175Q_R^{*2} x_B - 32Q_R^{*3} - 50Q_R^{*3} x_B \\
& \quad - 16Q_R^{*2} \varepsilon^* - 25Q_R^{*2} \varepsilon^* x_B - 32Q_R^{*3} \varepsilon^* - 50Q_R^{*3} \varepsilon^* + 368\varepsilon^* + 128Q_R^* \varepsilon^* \\
& \quad \left. + 200Q_R^* \varepsilon^* x_B] Ei(\varepsilon^*) \right\} \quad E.13
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tau_A^M & = -4n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} [e^{-\varepsilon^*} - \varepsilon^* Ei(\varepsilon^*)] + e^{-\mathcal{A}^*} 4n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} e^{-\varepsilon^*} [1 - \varepsilon_r^* Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*}] \quad E.14
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\zeta_A^M & = n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} kT [-7e^{-\varepsilon^*} + 5\varepsilon^* Ei(\varepsilon^*)] + e^{-\mathcal{A}^*} \frac{1}{2} n_A^2 \text{dr}^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} kT e^{-\varepsilon^*} [14 - 4Q_R^* \\
& \quad - Q_R^{*2} - (10\varepsilon_r^* - Q_R^{*2} \varepsilon_r^* - 4Q_R^* \varepsilon_r^* - Q_R^{*2}) Ei(\varepsilon_r^*) e^{\varepsilon_r^*}] \quad E.15
\end{aligned}$$

$\mathcal{A} \rightarrow 0$

### Seção de choque degrau

$$\sigma_{\alpha}^{\star} = \begin{cases} 0, & \varepsilon_{\alpha} < \gamma^{\star} \\ \text{dr}^2 & \varepsilon_{\alpha} > \gamma^{\star}. \end{cases} \quad E.16$$

$$\begin{aligned} & \int \left[ f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \sigma_B^{\star} e_A \frac{g_A}{g_B} - f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \sigma_A^{\star} \right] (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_{A_1} \beta^2 \xi_A^4 d\mathbf{c}_A \\ &= -\frac{1}{32} \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} n_A^2 \text{dr}^2 e^{-\varepsilon^{\star}} \left\{ 64(\varepsilon^{\star 2} - \varepsilon_r^{\star 2}) + 128Q_R^{\star} \varepsilon_r^{\star} - 96Q_R^{\star 2} + [32Q_R^{\star 3} - 112Q_R^{\star 2}] \times \right. \\ & \quad e^{\varepsilon_r^{\star}} Ei(\varepsilon_r^{\star}) + a_2^A [2097 + 1824\varepsilon^{\star} + 648\varepsilon^{\star 2} + 128\varepsilon^{\star 3} + 16\varepsilon^{\star 4}] - a_2^B [1585 + 1312\varepsilon_r^{\star} \\ & \quad + 648\varepsilon_r^{\star 2} + 128\varepsilon_r^{\star 3} + 16\varepsilon_r^{\star 4} - 328Q_R^{\star} \varepsilon_r^{\star} - 8Q_R^{\star 3} \varepsilon_r^{\star} + 24Q_R^{\star 2} \varepsilon_r^{\star 2} - 112Q_R^{\star} \varepsilon_r^{\star 2} \\ & \quad \left. - 32Q_R^{\star} \varepsilon_r^{\star 3} + 42Q_R^{\star 2} - 76Q_R^{\star} + 4Q_R^{\star 2} \varepsilon_r^{\star} + 16Q_R^{\star 3} - (6Q_R^{\star 3} + 31Q_R^{\star 2}) e^{\varepsilon_r^{\star}} Ei(\varepsilon_r^{\star}) \right\} \quad E.17 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int \left[ f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \sigma_A^{\star} e_B \frac{g_B}{g_A} - f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \sigma_B^{\star} \right] (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_{B_1} \beta^2 \xi_B^4 d\mathbf{c}_B \\ &= -\frac{1}{32} \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} n_A^2 \text{dr}^2 e^{-\varepsilon^{\star}} \left\{ 64(\varepsilon_r^{\star 2} - \varepsilon^{\star 2}) - 128Q_R^{\star} \varepsilon^{\star} - 96Q_R^{\star 2} - [32Q_R^{\star 3} + 112Q_R^{\star 2}] \times \right. \\ & \quad e^{\varepsilon^{\star}} Ei(\varepsilon^{\star}) - a_2^A [1585 + 1312\varepsilon^{\star} + 648\varepsilon^{\star 2} + 128\varepsilon^{\star 3} + 16\varepsilon^{\star 4} - 16Q_R^{\star 3} + 328Q_R^{\star} \varepsilon^{\star} \\ & \quad + 8Q_R^{\star 3} \varepsilon^{\star} + 24Q_R^{\star 2} \varepsilon^{\star 2} + 112Q_R^{\star} \varepsilon^{\star 2} + 32Q_R^{\star} \varepsilon^{\star 3} + 42Q_R^{\star 2} + 76Q_R^{\star} + 4Q_R^{\star 2} \varepsilon^{\star} + (6Q_R^{\star 3} \\ & \quad \left. - 31Q_R^{\star 2}) e^{\varepsilon^{\star}} Ei(\varepsilon^{\star})] + a_2^B [2097 + 1824\varepsilon_r^{\star} + 648\varepsilon_r^{\star 2} + 128\varepsilon_r^{\star 3} + 16\varepsilon_r^{\star 4}] \right\} \quad E.18 \end{aligned}$$

### Seção de choque linha-dos-centros

$$\sigma_{\alpha}^{\star} = \begin{cases} 0, & \varepsilon_{\alpha} < \gamma^{\star} \\ \text{dr}^2 \left(1 - \frac{\gamma^{\star}}{\varepsilon_{\alpha}}\right), & \varepsilon_{\alpha} > \gamma^{\star}. \end{cases} \quad E.19$$

$$\begin{aligned} & \int \left[ f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \sigma_B^{\star} e_A \frac{g_A}{g_B} - f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \sigma_A^{\star} \right] (\mathbf{g}_A \cdot \mathbf{k}_A) d\mathbf{k}_A d\mathbf{c}_{A_1} \beta^2 \xi_A^4 d\mathbf{c}_A \\ &= \frac{1}{32} \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} n_A^2 \text{dr}^2 e^{-\varepsilon^{\star}} \left\{ [64(\varepsilon_r^{\star} - \varepsilon^{\star}) - 576Q_R^{\star} + 32Q_R^{\star 3} - 16Q_R^{\star 2} + (112Q_R^{\star 2} + 448Q_R^{\star} \varepsilon^{\star} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +16Q_R^{*2}\varepsilon_B^* - 32Q_R^{*3}\varepsilon_r^* - 32Q_R^{*3} - 688\varepsilon_r^*)Ei(\varepsilon_r^*)e^{\varepsilon_r^*} + a_2^B[1585 + 808\varepsilon_r^* \\
& -144Q_R^*\varepsilon_r^* - 76Q_R^* - 32Q_R^*\varepsilon_r^{*2} + 73Q_R^{*2} + 160\varepsilon_r^{*2} + 24Q_R^{*2}\varepsilon_r^* + 22Q_R^{*3} + 16\varepsilon_r^{*3} \\
& -(69Q_R^{*2}\varepsilon_r^* + 252Q_R^*\varepsilon_r^* + 6Q_R^{*3} + 273\varepsilon_r^* + 31Q_R^{*2} + 30Q_R^{*3}\varepsilon_r^*)Ei(\varepsilon_r^*)e^{\varepsilon_r^*}] \\
& - \left[ -688\varepsilon^*Ei(\varepsilon^*)e^{\varepsilon^*} + a_2^A(2097 + 808\varepsilon^* + 160\varepsilon^{*2} + 16\varepsilon^{*3} - 273\varepsilon^*Ei(\varepsilon^*)e^{\varepsilon^*}) \right] \} \quad E.20
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \left[ f_A^{(0)} f_{A_1}^{(0)} \sigma_A^* e_B \frac{g_B}{g_A} - f_B^{(0)} f_{B_1}^{(0)} \sigma_B^* \right] (\mathbf{g}_B \cdot \mathbf{k}_B) d\mathbf{k}_B d\mathbf{c}_{B_1} \beta^2 \xi_B^4 d\mathbf{c}_B \\
& = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} n_A^2 d\mathbf{r}^2 e^{-\varepsilon^*} \left\{ \left[ 64(\varepsilon^* - \varepsilon_r^*) - 32Q_R^{*3} - 16Q_R^{*2} + 576Q_R^* + (32Q_R^{*3}\varepsilon^* + 112Q_R^{*2} \right. \right. \\
& + 32Q_R^{*3} + 16Q_R^{*2}\varepsilon^* - 688\varepsilon^* - 448Q_R^*\varepsilon^*)Ei(\varepsilon^*)e^{\varepsilon^*} + a_2^A[1585 + 24Q_R^{*2}\varepsilon^* + 144Q_R^*\varepsilon^* \\
& + 808\varepsilon^* + 32Q_R^*\varepsilon^{*2} + 73Q_R^{*2} + 160\varepsilon^{*2} + 76Q_R^* + 16\varepsilon^{*3} - 22Q_R^{*3} + (30Q_R^{*3}\varepsilon^* \\
& - 69Q_R^{*2}\varepsilon^* - 31Q_R^{*2} + 252Q_R^*\varepsilon^* + 6Q_R^{*3} - 273\varepsilon^*)Ei(\varepsilon^*)e^{\varepsilon^*}] \\
& \left. - [-688\varepsilon_r^*Ei(\varepsilon_r^*)e^{\varepsilon_r^*} + 160\varepsilon_r^{*2} + 16\varepsilon_r^{*3} - 273\varepsilon_r^*Ei(\varepsilon_r^*)e^{\varepsilon_r^*}] \right\} \quad E.21
\end{aligned}$$

# Referências Bibliográficas

- [1] D. Enskog, *Kinetic Theory of Heat Conduction, Viscosity and Self-Diffusion in Compressed Gases and Liquids*. Translation by J. Kopp in *Kinetic Theory*, vol. 3, 226-259, edited by S. G. Brush, Pergamon Press, New York (1972).
- [2] S. Chapman and T. G. Cowling, *The mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge University Press, Cambridge, (1970).
- [3] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, *Molecular Theory of Liquids and Gases*, Wiley and Sons, New York, (1964).
- [4] G. M. Kremer, *Uma Introdução à Equação de Boltzmann*, EDUSP, São Paulo, (2005).
- [5] M. N. Kogan, *Rarefied Gas Dynamics*, Plenum Press, New York, (1969).
- [6] H. A. Kramers, Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions, *Physica* **7**(1940) 284.
- [7] I. Prigogine and E. Xhrouet, On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reactions in gases, *Physica* **15** (1949) 913-932.
- [8] I. Prigogine and M. Mahieu, Sur la perturbation de la distribution de Maxwell par des réactions chimiques en phase gazeuse, *Physica* **16**(1950) 51-64.
- [9] R. D. Present, Note on the sample collision theory of bimolecular reactions, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **41**(1955) 415-417.
- [10] G. M. Alves and G. M. Kremer, Effect of chemical reactions on the coefficients of binary mixtures, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 2205-2215.
- [11] A. W. Silva, G. M. Kremer and G. M. Alves, Transport phenomena in a reactive quaternary gas mixture, *Physica A.* **374** (2007) 533-548.
- [12] B. Shizgal and M. Karplus, Nonequilibrium contributions to the rate of reactions I. Perturbation of the velocity distribution function, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 4262-4278.
- [13] J. Popielawski, On the theory of interaction between chemical reaction and viscous flow in dilute gases, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 790-796.

- [14] A. S. Cukrowski, J. Popielawski, The effect of viscous flow and thermal flux on the rate of chemical reaction in dilute gases, *Chem. Phys.* **109** (1986) 215-226.
- [15] B. D. Shizgal and A. Chikhaoui, On the use temperature parameterized rate coefficients in the estimation of non-equilibrium reaction rates, *Physica A* **365** (2006) 317-332.
- [16] J. Ross and P. Mazur, Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics, *J. Chem. Phys.* **35** (1960) 19-28.
- [17] C. W. Pyun and J. Ross, Composition dependence of nonequilibrium effects in gas-phase reactions, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 2572-2583.
- [18] B. Shizgal and M. Karplus, Nonequilibrium contributions to the rate of reactions II. Isolated multicomponent systems, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 4345-4356.
- [19] B. Shizgal and M. Karplus, Nonequilibrium contributions to the rate of reactions III. Isothermal multicomponent systems, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 4357-4362.
- [20] G. M. Kremer, M. Pandolfi Bianchi and A. J. Soares, A relaxation kinetic model for transport phenomena in a reactive flow, *Phys. Fluids* **18** (2006) 037104.
- [21] G. M. Kremer, M. Pandolfi Bianchi and A. J. Soares, Analysis of the trend to equilibrium of a chemically reacting system, *J. Phys. A: Math. Theor.* **40** (2007) 2553-2571.
- [22] N. Xystris and J. S. Dahler, Enskog theory for chemically reacting fluids. *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 374-386.
- [23] N. Xystris and J. S. Dahler, Kinetic theory of simple reacting spheres. *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 387-401.
- [24] A. S. Cukrowski and J. Popielawski, The dependence of the rate constant of chemical reaction on density derived from the generalized Enskog equation for dense gases, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6584-6587.
- [25] A. S. Cukrowski and J. Popielawski, The Effect of Chemical Reaction on Viscosity in Dense Gases, *J. Chem. Phys.* **70** (1985) 321-340.
- [26] L. S. Garcia-Colin, S.M.Y. de la Selva, On the propagation of sound in chemically reacting fluids, *Physica* **75** (1974) 37-56.
- [27] J. P. Barton, Sound propagation within a chemically reacting ideal gas, *J. Acoust. Soc. Am.* **81** (1987) 233-237.
- [28] W. M. Junior, G. M. Alves and G. M. Kremer, Light scattering and sound propagation in a chemically reacting binary gas mixture, *Physica A* **323** (2003) 401-412.

- [29] L. Qing and J. S. Dahler, The kinetic theory of a simple, chemically reactive fluid: Scattering fluctuations and relaxation processes, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 725-750.
- [30] D. Dobrowolski, “Espalhamento da Luz em Gases Monatômicos Densos”, Tese, UFPR, (2002).
- [31] K. Kabin and B. D. Shizgal, Velocity distributions of energetic atoms in planetary exospheres from dissociative recombination, *J. Geophysical Research*, **107** E7 (2002).
- [32] A. W. Silva, Giselle M. Alves and G. M. Kremer, Enskog’s kinetic theory of dense gases for chemically reacting binary mixtures. I. Reaction rate and viscosity coefficients. *Physica A* **387** (2008) 1733-1749 .
- [33] A. W. Silva, Giselle M. Alves, W. M. Junior and G. M. Kremer, Enskog’s kinetic theory of dense gases for chemically reacting binary mixtures. II. Light scattering and sound propagation. *Physica A* (aceito para publicação).
- [34] D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Chicester, (1998).
- [35] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover, New York, (1984).
- [36] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London (1949).
- [37] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th. Edition, Oxford, Oxford University Press (1997).
- [38] J. C. Light, J. Ross and K. E. Shuler, *Rate Coefficients, Reaction Cross Sections and Microscopic Reversibility in Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, Ed. by A. R. Hochstim, Academic Press, (1969), 281-321.
- [39] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York, Mc-Graw-Hill, (1941).
- [40] J. Ross and P. Mazur, Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics, *J. Chem. Phys.* **35** 19 (1960).
- [41] B. Shizgal, “Non-Equilibrium Effects in Gas Phase Reactions”, Tese, Columbia University, (1968).
- [42] G. M. Kremer and E. Rosa Jr., On Enskog’s dense gas theory. I. The method of moments for monatomic gases, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 3240-3247.
- [43] M. K. Tham and K. E. Gubbins, Kinetic Theory of Multicomponent Dense Fluid Mixtures of Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.* **55** (1970) 268-279.

- [44] M. L. Haro, E. G. D. Cohen, The Enskog theory for multicomponent mixtures. I. Linear transport theory, J. Chem. Phys. **78** (1983) 2746-2759.
- [45] H. van Beijeren, M. H. Ernst, The modified Enskog equation, Physica **68** (1973) 437-456.
- [46] H. van Beijeren, M. H. Ernst, The modified Enskog equation for mixtures, Physica **70** (1973) 225-242.
- [47] J. M. Kinkaid, M. L. Haro, E. G. D. Cohen, The Enskog theory for multicomponent mixtures. II. Mutual diffusion, J. Chem. Phys. **79** (1983) 4509-4521.
- [48] M. L. Haro, E. G. D. Cohen, The Enskog theory for multicomponent mixtures. III. Transport properties of dense binary mixture with one tracer componen, J. Chem. Phys. **80** (1984) 408-415.
- [49] J. M. Kinkaid, E. G. D. Cohen, M. L. Haro, The Enskog theory for multicomponent mixtures. IV. Thermal diffusion. J. Chem. Phys. **86** (1987) 963-975.
- [50] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling and T. W. Leland Jr., Equilibrium transport properties of the mixture of hard spheres, J. Chem. Phys. **54** (1971) 1523-1525.
- [51] J. M. Kinkaid, M. Lópes de Haro and E. G. D. Cohen, The Enskog theory for multicomponent mixture, J. Chem. Phys. **79** (1983) 4509-4521.
- [52] G. M. Alves, “Reações Químicas em Sistemas Gasosos: Um Estudo sobre os Fenômenos de Transporte”, Tese, UFPR, (2003).
- [53] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, (1976).
- [54] G. M. Kremer and A. J. Soares, Effect of reaction heat on Maxwellian distribution functions and rate of reactions, J. Statistical Mechanics: Theory and Experiment. **12** (2007).